

Aus der Abteilung für Zahnerhaltungskunde der Klinik für
Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

**Vergleichende Untersuchungen
über die pH-, Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit
von den in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Farblösungen
zur Darstellung der Zahnplaque**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von
Dr. rer.nat. Ernst Müller
aus Kolberg

Mainz 1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554420_0124

Aus der Abteilung für Zahnerhaltungskunde der Klinik für
Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

**Vergleichende Untersuchungen
über die pH-, Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit
von den in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Farblösungen
zur Darstellung der Zahnplaque**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von
Dr. rer.nat. Ernst Müller
aus Kolberg

Mainz 1975



Fachbereichsdekan: Professor Dr. K. Fuhr
Referent: Professor Dr. Dr. W. Ketterl
Korreferent: Professor Dr. A. Fessler
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1975

Inhaltsangabe

- I Einleitung
 - Zum Begriff Plaque
- II Theoretischer Teil
 - 1. Biochemie der Zahnplaque
 - 1.1. Stoffwechsel der Plaque-Bakterien
 - 1.2. Bestimmung der Stoffwechselprodukte
 - 1.3. Bestimmung des Plaque-pH
 - 1.4. Auswirkungen auf Karies und Parodontopathien
 - 2. Methoden des Plaque-Nachweises
 - 2.1. Diagnostik der Zahnplaque
 - 2.2. Plaque-Anfärbung
 - 3. Probleme des Plaque-Nachweises
 - 4. Chemischer Aufbau der Farbstoffe
 - 4.1. Fuchsin
 - 4.2. Xanten-Farbstoffe
 - 4.2.1. Fluorescein
 - 4.2.2. Erythrosin
 - 4.3. Methylenblau
 - 4.4. Bismarck-Braun
 - 4.5. Jod-Lösung
 - 5. Einflüsse des pH-Wertes, des Lösungsmittels und der Farbstoffkonzentration auf die Lichtabsorption
 - 5.1. pH-Einflüsse
 - 5.2. Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte
- III Experimenteller Teil
 - 1. Physikalisch-chemische Untersuchungen der Farbstoff-Lösungen
 - 1.1. Meßmethode
 - 1.2. Versuchsdurchführung
 - 1.3. Meßergebnisse
- IV Zusammenfassung und Folgerungen für die Praxis
- V Literaturverzeichnis

I Einleitung

Zum Begriff Plaque.

Alle Bemühungen, eine exakte Definition der Zahnplaque zu liefern, sind an deren heterogenen und von Fall zu Fall unterschiedlichen Zusammensetzung gescheitert. Sie stellen ein Gemenge von Mikroorganismen, Nahrungsmittelresten, Epithelien, Leukozyten usw. dar und sind auf Grund dieser unterschiedlichen Zusammensetzung chemisch nicht zu definieren.

Aus der Vielzahl der Veröffentlichungen, die sich mit der Plaque-Forschung beschäftigen, ist zu ersehen, daß die meisten Autoren nur ein Teilgebiet der Plaquezusammensetzung, -entstehung und -gewinnung usw. beschreiben. Nach MANLEY (zit. bei Bramstedt 1963) (5) sind Plaque jene Reste von Zahnbelägen, die nach intensiver Spraybehandlung bestimmter Dauer noch auf der Zahnoberfläche haften bleiben, und RANKE et.al. (42) gibt unterschiedliche Bakterienzusammensetzung in den inneren und äußeren Schichten an. LEHNERT (30) unterteilt den gesamten Zahnbelag in Schmelzoberhäutchen, Mucoproteidschicht, Plaque und weiche Beläge. RIETHE (44) unterscheidet bei den exogenen, posteruptiven Ablagerungen die zellulär unverkalkten von den zellulär verkalkten Anteilen.

An dieser Stelle sei an eine umfassende Übersicht bezüglich Definition, Bedeutung und Entstehung der Plaque verwiesen, die WIPFEL (51) in seiner Dissertation (1970) gegeben hat.

II Theoretischer Teil

1. Biochemie der Zahnplaque

1.1. Stoffwechsel der Plaque-Bakterien

Schon die alten Kariestheorien

- 1.) chemisch parasitäre Theorie (MILLER 1889 (34))
- 2.) proteolytische Theorie (BOEDECKER 1948 (4))
- 3.) Chelations-Proteolyse (SCHATZ 1957 (46))

setzen die Notwendigkeit der Anwesenheit von Bakterien in Zahnbelägen voraus.

Daraus erklärt sich das starke Interesse, die Bakterienarten und deren Stoffwechselprodukte zu erforschen.

Besonders RANKE (42) und BRAMSTEDT (5) u. (6) kommen zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daß es sich bei den in der menschlichen Plaqueflora vorkommenden Bakterien um Veillonellen-, Actinomyces-, Nocardia-, Staphylokokken-, Lactobacillen- und Streptokokkenarten handelt. Sie konnten weiterhin nachweisen, daß neben der Vielzahl verschiedener Mikroorganismen die Plaqueflora in drei Hauptkomponenten unterteilt werden kann.

- 1.) In den Oberflächenschichten, die dem Speichel zugekehrt sind, siedeln sich die aeroben Neißerien an.
- 2.) Dann folgen die fakultativen Anaerobier, die Streptokokken.
- 3.) Direkt an der Zahnoberfläche die streng anaeroben Veillonellen.

War die Existenz von Mikroorganismen in den Zahnbelägen erst einmal gesichert, so stellt sich die Frage nach deren Stoffwechsel von alleine.

Grundsätzlich können dabei zwei Wege beschritten werden:
Die aerobe und die anaerobe Fermentatierung.

Der anaerobe Weg hat für die Karies- und Parodontopathieforschung die weitaus größere Bedeutung, da die Schmelzoberfläche von den anaeroben Veillonellen besiedelt wird. Das Substrat für den Bakterienstoffwechsel stammt aus den Kohlehydraten der Nahrungsmittel, vornehmlich aus den niedermolekularen, insbesondere aus der Glukose.

Umgekehrt ist die Plaqueflora in der Lage, Polysaccharide zu resynthetisieren und extra- oder intrazellulär zu speichern. Die Energie für ihre Synthese aus Glukose und Saccharose ist vom Stoffwechsel der Bakterien abhängig. Das aus extrazellulären Polysacchariden gebildete Gel hat Einfluß auf das Ausmaß der Plaque und Karies (GIBBONS (16) und CRITCHLEY (10)). Denn gerade diese Polysaccharide sind für die Säurebildung in den Zeiten verantwortlich, in denen keine Nahrungsaufnahme erfolgt.

1.2. Bestimmung der Stoffwechselprodukte

Endprodukte des Kohlenhydratabbaues sind organische Säuren. Nach Untersuchungen von RANKE et.al. (43) werden bei Inkubation von Plaque mit Glukose neben Milchsäure in wechselndem Ausmaß auch andere organische Säuren gefunden, wie Buttersäure, Propionsäure, Valeriansäure und Ameisensäure. Mit Hilfe markierter Glukose konnte er weiter nachweisen, daß diese tatsächlich aus Glukose und nicht aus Aminosäuren stammen. Der Anteil der in der Plaque aus Glukose entstehenden Säuren kann von Fall zu Fall stark variieren. In einigen Fällen wird fast ausschließlich Milchsäure, in anderen Fällen nur 40% Milchsäure gebildet.

Nach DALLMEIER (11) hingegen bilden die von ihm untersuchten Streptokokkenstämme aus Glukose auf dem Embden-Meierhof-Weg praktisch ausschließlich Milchsäure.

1.3. Bestimmung des Plaque-pH

Es gilt somit als gesichert, daß beim Glukoseabbau Stoffwechselprodukte entstehen, die das Säuremilieu der Zahnplaque verändern. Die klassisch gewordene "Stephan-Kurve" erinnert an die ersten erfolgreichen pH-Messungen der menschlichen Plaque durch STEPHAN (49). Später haben sich besonders STRALFORS (50), NEFF (39) und JENKINS (22) mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, wobei die kritisierbaren Unzulänglichkeiten in der in-situ-Plaque-pH-Messung immer deutlicher wurden:

- 1.) Einführung kleiner pH-Meßelektroden in die Plaque führt zur Störung ihrer Struktur: Kohlenhydrat- und Puffer-substanzen können auf kapillarem Weg zwischen Elektrode und Plaque (anstatt durch Diffusion) durch den Bakterienbelag in die Tiefe dringen.
- 2.) Messungen bei offenem Mund (Sauerstoffzufuhr und Austrocknung der Plaque).
- 3.) Die Experimentalzeiten am Menschen sind begrenzt, max. 1 Stunde.
- 4.) Die Antimonelektroden sind nicht immer zuverlässig.

Zahlreich sind die Berichte über in-vitro-pH-Messungen von gesammelter Plaque. Diese Messungen sind mit normalen physiologischen Verhältnissen nicht ohne weiteres zu vergleichen. Neuere in-vitro-pH-Messungen an auf Glaselektroden aufgewachsenen Plaque kommen den natürlichen Bedingungen erheblich näher (Jordan (23)). Eine völlig neue Methode, den pH-Wert in-vivo zu messen, eröffneten GRAF (18) und HASSELL (19). Die pH-Telemetrie erlaubt es, pH-Werte kontinuierlich, ohne Störung der natürlich gewachsenen Plaque und in Anwesenheit der Speichel-Puffer-Systeme zu messen.

Der Plaque-pH wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- 1.) interdentale Plaquemenge
- 2.) Ausmaß des Speichelflusses
- 3.) Art des Substratangebotes

Nach dem gegenwärtigen Stand der pH-Telemetrie sind Nahrungskohlehydrate, die keinen stärkeren Abfall des pH-Wertes als 5,5 hervorrufen, nicht als kariogen anzusehen.

1.4. Auswirkungen auf Karies und Parodontopathien

Es gilt heute als bewiesen, daß Veränderungen in der Plaque (vornehmlich die pH-Wert Erniedrigung durch Säureproduktion) besonders im Bereich der Grenzfläche Plaque-Schmelz in enger Beziehung zum entkalkenden Säureangriff auf den Zahn stehen.

Die Plaque-Bakterien gehören somit zu den entscheidenden ätiologischen Faktoren der Zahnkaries. Zum Entstehen der Karies tragen alle säureproduzierenden Mikroorganismen der Plaque bei. Die dominierenden Keimarten in diesem Bakterienrasen sind Streptokokken und Neisserien. Ihre Anzahl wird zumindest 1000 mal größer angesehen als die der Laktobazillen. Bei größeren kariösen Defekten vermehren sich diese aber beträchtlich. Wird die Säureproduktion z.B. durch Schaffung einer keimfreien Zahnoberfläche unterbunden, kommt es zu keinem kariösen Defekt. Niedermolekulare Zucker, in erster Linie Rohrzucker und Fruktose, wirken dagegen in hohem Maße kariogen (NAUJOKS (38)).

An dieser Stelle muß nochmals erwähnt werden, daß die Säurebildung nicht nur während der Dauer des Kohlenhydratangebotes stattfindet, sondern auf Grund der gespeicherten intra- und extrazellulären Polysaccharide aufrecht erhalten wird. Die Folge ist das Absinken des pH-Wertes unter den kritischen kariogenen Wert über einen längeren Zeitraum (GIBBONS (16) und CRITCHLEY (10)).

Der initiale Kariesangriff ist vermutlich gegen die anorganische Substanz des Schmelzes gerichtet. Besonders die Fissuren der Zähne, die Interdentalräume, Gingivalsäume und unzugängliche Schlupfwinkel sind Prädilektionsstellen, an denen sich die Masse der Plaque bildet (MEYER (32), KINKEL (26) und BRAMSTEDT (5)).

Beim entzündlichen Formenkreis marginaler Parodontopathien, der die überwiegende Mehrzahl der Erkrankungen einschließt, stellen als ätiologischer Faktor die Zahnbeläge und ihre bakterielle Besiedlung die Hauptursache dar (FESSELER (12)). Dieser ätiologische Faktor ist in den meisten Fällen mit Sicherheit nachweisbar (MOHLEMANN (35), BIBBY (3)).

So kommt es bei vernachlässigter Mundpflege zu verstärkt auftretenden Belagbildungen als Matrix der Plaque, Zahnsteinablagerungen und Speiseresteretentionen, die im Bereich der Gingiva für den destruktiven Prozeß verantwortlich sind (ORBAN (40)).

Neben der mechanischen Reizung der Gingiva durch Beläge einschließlich Inkrustationen in Form von Zahnstein und Konkrementen spielen bakteriell-toxische Faktoren eine wichtige Rolle. Es wird angenommen, daß die schädigende Wirkung auf das parodontale Gewebe, z.T. durch die Bakterienenzyme und -toxine hervorgerufen wird (RIETHE (51)). Die zu beobachtenden plasmazellulären Infiltrate deuten auf eine Antigen-Antikörper-Reaktion des Wirts gegen die ortsfremden Zellen und Stoffe hin (MUTSCHELKNAUSS (37)).

2. Methoden des Plaque-Nachweises

2.1. Diagnostik der Zahnplaque

Die frühzeitige Diagnose von bakteriellen Belägen und deren systematische und regelmäßige Eliminierung spielen in der Therapie wie auch in der Prophylaxe der Karies und Parodontopathien eine große Rolle.

Die klinische Erkennung der mikrobiellen Plaque ist schwierig, da sie sich vom Zahnschmelz erst bei stärkerer Dickenzunahme abhebt. Zur Instruktion und Motivation der Patienten, die häufig die unsichtbare Plaque nicht zu entdecken vermögen, ist die Sichtbarmachung und Darstellung der Plaque im Rahmen der Kariesprophylaxe und Parodontaltherapie von großem Wert. GLARIND (17) berichtet über die Schwierigkeit, Patienten von der Notwendigkeit einer wirksamen Plaquekontrolle zu überzeugen.

Folgende Nachweismethoden sind gebräuchlich:

- 1.) Klinisch optischer Test durch Abschaben der Plaque mittels einer Sonde.
- 2.) Bakteriologische Kontrolle mittels eines Phasenkontrastmikroskopes.
- 3.) Darstellung der Plaque mit Hilfsmitteln.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Plaque-Indices zu erarbeiten. LANGE (29) berichtet über zwei gebräuchliche Verfahren:

1.) Plaque-Index nach Silness-Löe

Vor der Untersuchung wird die Zahnoberfläche mit einem Luftstrom getrocknet, anschließend erfolgt die Beurteilung mit Spiegel und Sonde.

2.) Plaque-Index nach Quingley-Hein

Einfärbung mit einer alkoholischen Fuchsinlösung

AHRENS (1) beschreibt eine Methode zum quantitativen Vergleich von Zahnbelägen. Die flächenhafte Ausdehnung der eingefärbten Plaque an Frontzähnen wird fotografiert, auf DIN A 4 vergrößert und planimetrisch vermessen.

2.2. Plaque-Anfärbung

Die eindruckvollste Motivation der Patienten erfolgt durch Anwendung von Farblösungen und Stoffen, die die Plaque speziell anfärben. Diese Stoffe werden als Indikatoren, Dedektoren, Revelatoren, Disclosing solutions oder Disclosing tablets bezeichnet.

Die ersten Veröffentlichungen über Plaque-Anfärbemethoden erschienen Ende der 50-er Jahre. So empfiehlt MOHLEMANN (36) eine gesättigte Lösung von basischem Fuchsin. CHAWLA und Mitarb. (9) führten den Plaque-Nachweis mit Bismarck-Braun, ALEXANDER und Mitarb. (2) mit einer wäßrigen Lösung von Erythrosin.

In einer neueren Arbeit berichteten LANGE und Mitarb. (28) über eine Auswahl heute gebräuchlicher Revelatoren.

1.) Fuchsinlösungen

Als Fuchsinlösung benutzt man in der Regel eine gesättigte alkoholische Lösung von basischem Fuchsin, welche unverdünnt mit einem Pellet auf die Zähne aufgebracht wird oder mit der der Patient nach Verdünnung mit Wasser Mundspülungen macht. Diese Methode ist in der BRD am stärksten verbreitet.

2.) Erythrosinlösungen

ALEXANDER (2) verwendet eine 11,8%-ige Lösung von Erythrosin, die 1:1 in Wasser verdünnt wird. KÖNIG empfiehlt Erythrosin-Lutschtabletten zur Sichtbarmachung der Plaque.

3.) Jodlösung

SCHOLE (47) beschreibt in seinem "Zahnärztlichen Rezepttaschenbuch" unter anderen eine Jodlösung, die er eine Minute lang im Munde einwirken läßt. Diese Methode hat sich in der Praxis nicht durchsetzen können, zumal die Anwendung bei jodempfindlichen Patienten problematisch ist. Auf dem Markt finden sich keine vorgefertigten Lösungen oder Tabletten.

4.) Methylenblau- oder Bismarck-Braun-Lösungen

Hierüber finden sich in der Literatur keine Rezepturen.

5.) Carietest

Eine interessante Variante findet sich von Septodont auf dem Markt. Es handelt sich um eine Lösung zweier Farbstoffe (Tartrazin-Gelb und Sulphan-Blau, Seite 40).

Allen bisher aufgeführten Farbstoffen haften gewisse Nachteile an. Sie färben neben der Plaque und dem Schmelzoberhäutchen auch die orale Mucosa einschließlich der Zunge an. Dazu erweisen sich einige dieser Farbstoffe als karzinogen, so daß kein Dauergebrauch möglich ist; andere zeigen einen bakteriziden Effekt.

Um diese Nachteile zu umgehen, versuchte man deshalb, Fluochrome in der Plaquediagnostik anzuwenden. Es handelt sich hier um gepufferte Fluoresceinlösungen, die auf die Zahnoberfläche aufgetragen werden und unter einer UV-Lampe betrachtet werden. LANG et.al. (27), HEFFERSEN et.al. (20) und BRILLANT (7) beschreiben die Anwendung der Fluoreszenzrevelatoren, die weder bakterizid noch toxisch sein sollen. Sie sollen weiterhin nur die bakterielle Plaque spezifisch anfärben, wobei das Schmelzoberhäutchen keine Fluoreszenz zeigt.

Welcher Methode der Vorzug gegeben werden soll, ist schwierig zu beurteilen. Dem Vorteil der einfachen Handhabung der sichtbaren

Anfärbemethoden stehen die oben erwähnten Nachteile entgegen. Dagegen wird die Anschaffung und Handhabung einer UV-Lampe einer allgemeinen Anwendung im Wege stehen.

3. Probleme des Plaque-Nachweises

Die üblichen Anfärbemethoden zeigen lediglich das Vorhandensein von Zahnbelägen an. Sie liefern keine Meßzahlen, sondern stellen eine Qualitätsbezeichnung dar. Wie KETTERL u. Mitarb. (25) zeigen konnten, können am Beispiel einer Fuchseinfärbung nicht ohne weiteres Rückschlüsse von der Farbintensität der eingefärbten Plaque auf deren Stärke gezogen werden. Vielmehr ist das Absorptionsverhalten und somit auch die Farbintensität vom pH-Wert des umgebenden Milieus abhängig, d.h. auch vom pH-Wert der zugeführten Nahrungsmittel. Im Falle des Fuchsin nimmt die Farbintensität mit fallendem pH zu. Entgegen den erwartenden Ergebnissen führten Nahrungsmittel wie Apfel oder Schwarzbrot zur stärkeren Anfärbung als Weißbrot und Torte. Erst nach Messung des pH-Wertes der mit Speichel behandelten Nahrungsmittel konnte die aufgetretene Diskrepanz geklärt werden.

Diese Beobachtungen führten uns zu weiterreichenden Untersuchungen, ob und inwiefern Säuren, die Endprodukte des Plaque-Bakterienstoffwechsels sind, Einfluß auf Farbe und Farbintensität der jeweils untersuchten Farbstoffe haben.

Da eine pH-Messung in-vivo, wie sie die Methode der pH-Telemetrie darstellt, für unsere Untersuchungen zu umfangreich ist, haben wir ein in-vitro-Modell gewählt und das Problem von der lichtspektroskopischen Seite her angegriffen.

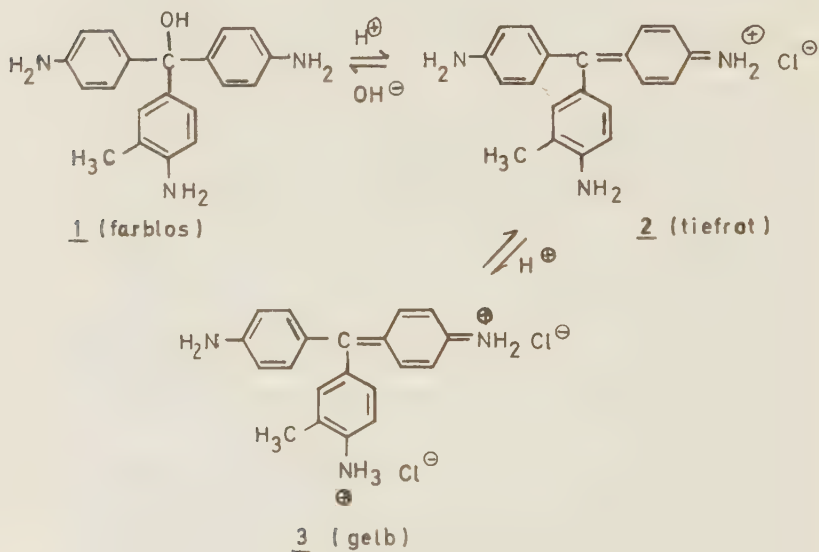
In diesem Zusammenhang war die Frage zu klären, welche anderweitigen Faktoren Einfluß auf das Farbverhalten der Plaque-Revelatoren nehmen. Wir stießen dabei auf das z.T. unterschiedliche Absorptionsverhalten der Farbstoffe bei variierenden Farbstoff- und Lösungsmittelkonzentrationen.

4. Chemischer Aufbau der Farbstoffe

Um ein tieferes Verständnis für die gewonnenen Spektralfunde zu erhalten, folgt ein kurzer Abriß über den chemischen Aufbau der untersuchten Farbstoffe.

4.1. Fuchsin

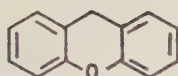
Fuchsin gehört zur Gruppe der basischen Triphenylmethanfarbstoffe. Hier liegt ein echtes Farbsalz vor, das aus der entsprechenden, farblosen Carbinolbase, dem Rosanilin durch Säurezusatz erhalten wird.



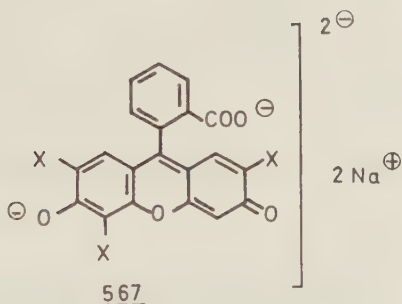
Bei weiterem Säurezusatz hellt sich die Farbe wieder auf. Man weiß heute, daß, anders als die Formel es zum Ausdruck bringt, die chinoide Struktur nicht einem bestimmten Benzolkern zuerteilt werden kann, also keiner von den drei Kernen bevorzugt wird (STAAB (48)).

4.2. Xanten-Farbstoffe

Vom Xanten leiten sich sowohl saure als auch basische Farbstoffe ab; von ersteren sind einige Phtaleine von Interesse, deren Muttersubstanz das Fluorescein ist.



4 Xanten



5 Fluorescein (für X=H)

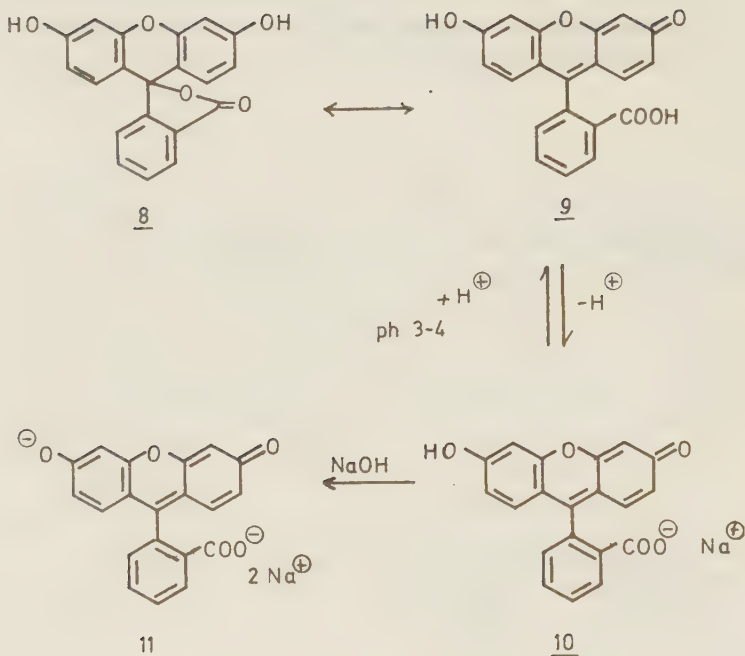
6 Eosin (für X=Br)

7 Erythrosin (für X=J)

4.2.1. Fluorescein

ZANKER (52) berichtet in einer Arbeit über die prototropen Formen des Fluoresceins.

Die unter Normalbedingungen stabile Lactonform 8 erklärt die gelbe Farbe nicht. Man kann daran denken, daß ein tautomeres Gleichgewicht mit einer chinoiden Form 9 vorliegt. Im neutralen Milieu liegt der Existenzbereich des einwertigen Anion 10. Erst das zweiwertige Anion 11 besitzt die eigentliche Farbwirkung. Es zeichnet sich neben einer wenig charakteristischen gelb-roten Farbe durch eine außerordentlich stark grüne Fluoreszenz seiner wäßrigen Lösung aus, auf Grund derer es auch in sehr stark verdünnter Lösung noch eindeutig erkannt werden kann.



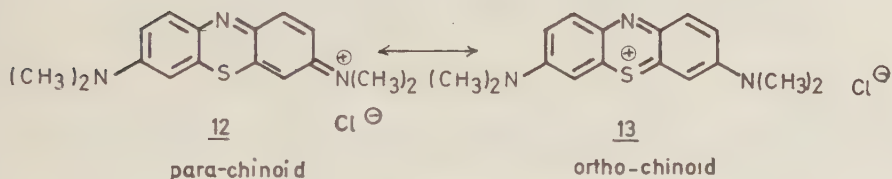
4.2.2. Erythrosin

Erst bei den Halogenderivaten des Fluoresceins begegnen wir einigen wichtigeren Farbstoffen. Auf Grund der nahen chemischen Verwandtschaft zum Fluorescein unterliegt Erythrosin 7 den gleichen pH-Einflüssen.

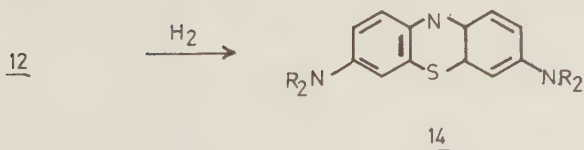
Nach HOLMES (21) ist Erythrosin gegen Säuren jedoch bedeutend stabiler, da die großvolumigen Jodsubstituenten den Angriff der Wasserstoffionen erschweren. Aber auch andere Substituenteneffekte müssen für die erhöhte Stabilität verantwortlich gemacht werden. Auch die Farbvertiefung im Vergleich zum Fluorescein ist auf den Ersatz der Wasserstoffatome durch Halogenreste zurückzuführen.

4.3. Methylenblau

Der wichtigste Farbstoff in der Reihe der basischen Thiazinfarbstoffe ist das Methylenblau, dessen Kation folgende Mesomerie aufweist:



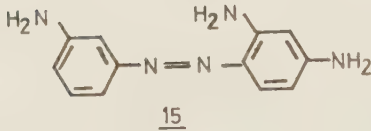
Methylenblau ist chemisch gegenüber Säuren und Basen in einem Gebiet von 2 bis 12 pH-Einheiten auffallend stabil. Wegen seiner leichten Reduzierbarkeit zur farblosen Leukoverbindung 14 dient es als ein an seiner Entfärbung leicht erkennbarer Wasserstoffakzeptor für bio-chemische Redoxreaktionen (Methode der "Methylenblauentfärbung").



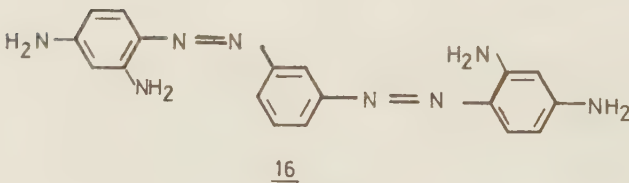
Lösungen von Methylenblau erscheinen in dicken Schichten blau-violett, in mittleren blau, in sehr dünnen grün-blau. Sehr verdünnte Lösungen fluoreszieren im Sonnenlicht schwach rot-violett.

4.4. Bismarck-Braun

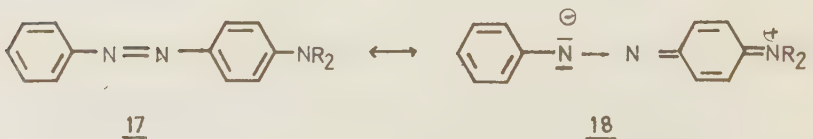
Dieser Farbstoff gehört zur Gruppe der einfachen Azofarbstoffe.
Bismarck-Braun besteht neben der Monoazoverbindung 15



bereits überwiegend aus der Diazoverbindung 16.



Die $-N=N-$ Gruppe ist nicht nur ein gemeinsames strukturelles Merkmal der Azofarbstoffe, sondern fungiert gleichzeitig als wichtige farbliefernde Gruppe, da sie ein über die Doppelbindungen des Benzolkernes hinweg erstreckendes mesomeres Farbsystem aufzubauen in der Lage ist, wie im folgenden an den beiden charakteristischen Grenzstrukturen 17 und 18 gezeigt wird (als Beispiel):



Eine starke Stütze für diese Theorie kann in der Indikaturnatur erblickt werden, denn der bei Säurezusatz erfolgende Farbumschlag ist stets mit einer deutlichen Farbvertiefung verbunden. Das kann nur so vorsichgehen, daß das Proton der Säure bei der Bildung des Kations an das von der Aminogruppe am weitesten entfernte N-Atom der Azogruppe tritt. Denn dann erfolgt, wie wieder an einem Beispiel gezeigt sei, die Mesomerie zwischen den annähernd energiegleichen Strukturen.



Man kann daher mit einer maximalen Farbtiefe rechnen.

4.5. Jod-Lösung

Jod ist chemisch weitgehend indifferent. Es löst sich nur in geringer Menge in Wasser, wobei es zum Teil disproportioniert



Relativ leicht löst es sich in organischen Lösungsmitteln. Die dabei äußerst stark variierende Farbe der Lösungen macht die Unterschiede im molekularen Zustand des gelösten Jods deutlich. In den braunen Lösungen (in Alkohol, Äther, Aceton usw.) wurde die Existenz von lockeren Komplexverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel nachgewiesen. Die violetten Lösungen (in Chloroform) enthalten Jod-Moleküle, die nur wenig durch das Lösungsmittel beeinflußt werden.

Jod löst sich sehr leicht in wäßriger Kaliumjodidlösung, wobei sich ein Polyjodid bildet: $\text{J}_2 + \text{J}^- \longrightarrow \text{J}_3^-$

Durch weitere Jodanlagerung gelangt man zum Kaliumenneajodid. Das überschüssige Jod wird sehr leicht abgegeben.

5. Einflüsse des pH-Wertes, des Lösungsmittels und der Farbstoffkonzentration auf die Lichtabsorption.

5.1. pH-Einflüsse

Allen diesen Farbstoffen gemeinsam ist die Fähigkeit, über weite Gebiete des Moleküls konjugierte Doppelbindungen ausbilden zu können. Je größer die Zahl dieser Doppelbindungen ist, umso tiefer wird die zu erwartende Farbe sein. Ein Doppelbindungszuwachs kann in ein und demselben Farbstoffmolekül durch Salzbildung stattfinden, indem z.B. eine aromatische Bindungsart in die des chinoiden Systems übergeht, unter der Voraussetzung, daß das Molekül dazu in der Lage ist. Das Auftreten dieser verschiedenen prototropen Formen der Farbstoffe und damit auch das unterschiedliche Farbverhalten ist Folge von pH-Wert Verschiebungen nach beiden Seiten. Eine gesicherte Aussage über das Absorptionsverhalten der Farblösungen läßt sich nur nach Einstellung des Gleichgewichtes der verschiedenen Bindungsformen erwarten.

BROSER (8) hat die Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten der Fuchsinkationen gemessen. Er konnte zeigen, daß sich das Gleichgewicht der prototropen Formen unmeßbar schnell einstellt.

Auf die Säureempfindlichkeit des Fluoresceins und seiner Derivate hat erstmals HOLMES (21) hingewiesen. Danach steht die Stabilität der Farbstoffe in direktem Zusammenhang mit der Intensität der Lichtabsorption. Daß es sich dabei um den Übergang verschiedener prototroper Formen handelt, hat später ZANKER (52) dargestellt.

Ober Farbbänderungen, die beim Versetzen der roten Parafuchsin- bzw. Fuchsinlösungen mit Säuren auftreten, haben KEHRMANN und SANDOZ (24) sowie RUMPF (45) berichtet.

Danach entstehen je nach der Stärke der verwendeten Säure rot-violette oder gelbe Lösungen, die sich nach einiger Zeit entfärben. Die Autoren schreiben die rot-violette Färbung dem zweisäurigen, die beständige gelbe dem viersäurigen und die farblose Lösung dem "Carbinol-Salz" zu.

5.2. Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte

pH-Wert-Änderungen treten also in das chemische Geschehen der Farbstoffmoleküle ein, während die hier noch zu diskutierenden Lösungsmittel- und Konzentrationseffekte physikalischer Natur sind.

Wie wir gesehen haben, ist das optische Verhalten mit einer intramolekularen Ladungsverschiebung (Salzbildung, Protonierung) verbunden, so daß es verständlich ist, daß die elektrischen Kräfte der Umgebung auf die Lichtabsorption Einfluß haben. Wie sich auch theoretisch erklären läßt, findet man in solchen Fällen eine direkte Abhängigkeit der langwelligen Verschiebung von der Polarisierbarkeit bzw. dem Brechungsindex des Lösungsmittels (LONGUET-HIGGINS (31)). So resultiert immer dann eine beträchtliche Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmedium, wenn die chromophoren Systeme oder Teile davon von der Solvation betroffen werden. Die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kann erstens die Energieniveaus der Grund- und Anregungszustände, d.h. die Lage des Absorptionsmaximums (Farbe) verändern, zweitens können die Absorptionsintensitäten beeinflußt werden und schließlich können auch die relativen Intensitäten und damit die Form der Absorptionskurven in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beträchtlichen Schwankungen unterliegen.

RABINOWITCH (41) hat die photoelektrischen Eigenschaften einer Methylenblaulösung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht.

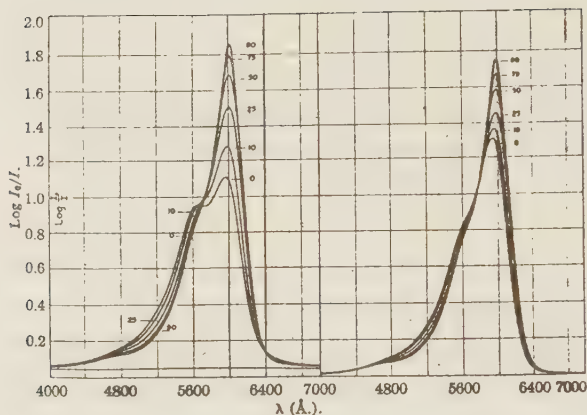


Abb. 1

Abb. 1 zeigt die Extinktionskurven von Methylenblau in Äthanol-Wasser Mischungen bei einer Farbstoffkonzentration von $2.5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Wir ersehen daraus, daß die Extinktion mit steigender Verdünnung des Äthanol mit Wasser sinkt (Abnahme der Farbintensität) und in gleicher Verdünnungsrichtung eine zusätzliche Absorptionsbande auftritt (Änderung der Farbe).

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt MICHAELIS (33) beim Vergleich der Absorptionsspektren des Fuchsin in Äthanol und Wasser.

In Abb. 2 interessieren uns nur die beiden oberen Kurven, die besagen, daß die Extinktion in Alkohol größer als in Wasser ist, daß aber auch die Extinktionskurve in Wasser zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist, wir es also gleichzeitig mit einer Farbänderung zu tun haben. Diese Hypsochromie ist aber von geringem Ausmaß.

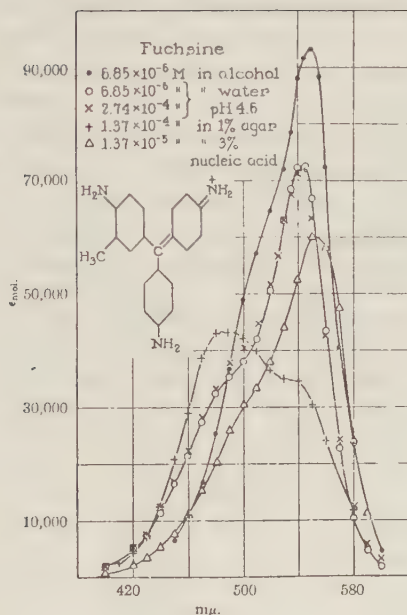


Abb. 2

Das Lösungsmittel ist auch von Einfluß auf die nun zu besprechenden Konzentrationseffekte, die bei verschiedenen organischen Farbstoffen beobachtet wurden (FÜRSTER (13)).

Man findet nämlich in wäßrigen Lösungen von Eosin, Fluorescein und Methylblau eine sehr beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren, während in Alkohol und anderen organischen Lösungsmittel das Beersche Gesetz in normaler Weise gültig ist. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbandenverschiebung und aus der Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten wurde abgeleitet, daß es sich um ein Assoziationsgleichgewicht zwischen einer monomeren und einer dimeren Form des betreffenden Farbstoffs handelt, das bei zunehmender Konzentration nach der Seite der dimeren Form verschoben wird.

Auch beim Methylenblau (RABINOWITCH (41)) Abb. 3 und Fluorescein (FÜRSTER (14)) Abb. 4 rührt die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit im wesentlichen von einer Dimerisierung der Farbstoffionen her.

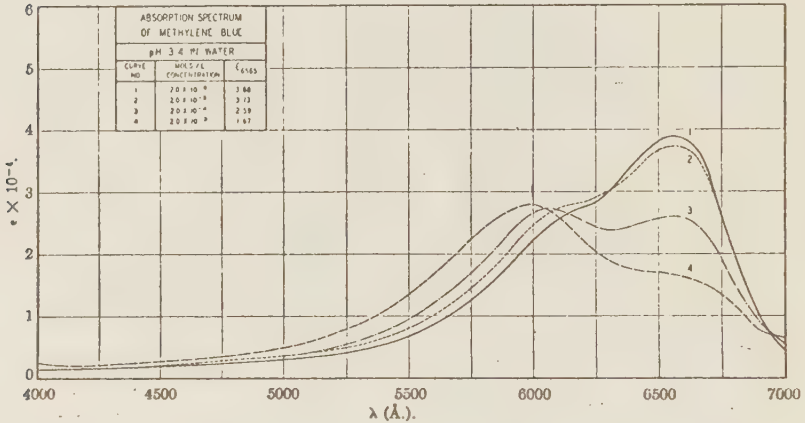
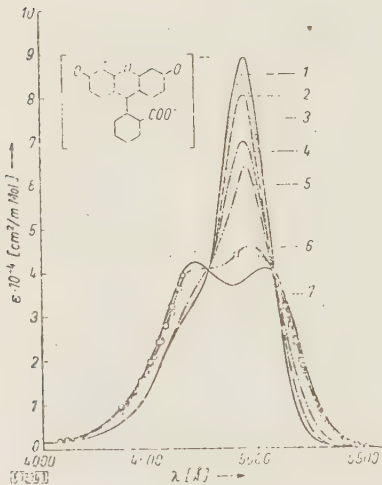


Abb. 3



Beide Abbildungen geben in klarer Weise die geschilderten Abhängigkeiten wieder.

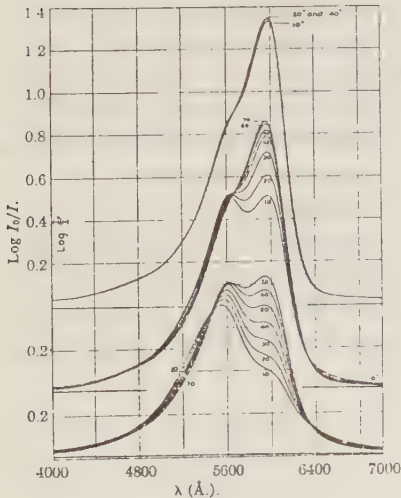
Absorptionsspektrum von Fluorescein in 13,4 m NH_4OH
 Kurve 1 = $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; Kurve 4 = $3,0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
 (Spektrum des Monomeren); Kurve 5 = $5,0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
 Kurve 2 = $3,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; Kurve 6 = $7,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/l;
 Kurve 3 = $7,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; Kurve 7 = Spektrum des Dimers

In Kurve 6 ist ein Teil der Messpunkte eingezeichnet. Diese werden bei Schichtdicken von 8,75; 2,10; 1,70; 0,56 und 0,21 μ gemessen

Abb. 4

Es erhebt sich nun die Frage, wie es überhaupt bei diesen Farbstoffen zu einer Dimerisierung kommen kann und wie die beobachteten spektralen Änderungen unter der Annahme einer solchen Assoziation gelenkt werden können. Wegen der außerordentlich leichten Spaltbarkeit des Dimeren kann es sich bei der Assoziation und Dissoziation der Farbstoffionen nicht um die Bildung und Spaltung von Hauptvalenzen handeln, die auch mit der chemischen Struktur dieser Verbindungen nicht recht in Einklang zu bringen wären. Dagegen können die zwischen ausgedehnten Konjugationssystemen wirkenden "Dispersionskräfte" durchaus zu Bindungsenergien führen, mit der die beobachtete Assoziation erklärt werden kann.

Ausgehend von der konzentrierteren Lösung lassen sich die gleichen Absorptionserscheinungen wie bei einer Verdünnung auch durch Temperaturerhöhung erreichen, wie RABINOWITCH am Beispiel Methylenblau zeigte.



Offenbar setzt sich die Gesamtabsorption aus den Absorptionsspektren zweier verschieden absorbierender Molekülformen zusammen, die in einem konzentrations- und temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen.

Abb. 5

In überschaubarer Weise gibt Abb. 6 noch einmal die gleichzeitigen Einflüsse von Temperatur und Lösungsmittel auf die Lichtabsorption wieder.

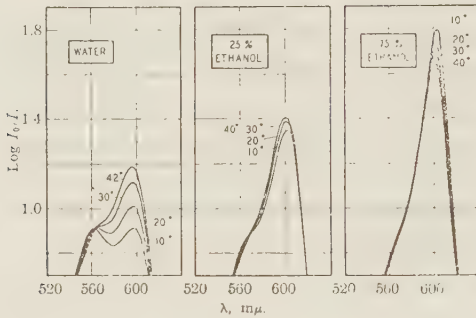


Abb. 6

Eine Erhöhung der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes führt in den meisten Fällen zu einer starken Abnahme der Fluoreszenzausbeute. Der Mechanismus, durch den diese sogenannte Konzentrations- oder Eigenlöschung zustande kommt, ist jedoch bei den einzelnen Gruppen fluoreszierender Verbindungen verschieden. Bei den wäßrigen Lösungen von Fluorescein, Methyleneblau und verwandten Farbstoffen hängt die schon bei sehr niedrigen Konzentrationen (10^{-4} Mol/l) beginnende Fluoreszenzlöschung mit der Bildung von Doppelmolekülen zusammen (FÖRSTER (52)). Streng hiervon zu trennen sind die Fluoreszenzlöschungen auf Grund chemischer Veränderungen der Farbstoffmoleküle, wie noch gezeigt werden wird.

III Experimenteller Teil

1. Physikalisch-chemische Untersuchungen der Farbstofflösungen

1.1. Meßmethode

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, daß das Absorptionsspektrum eine charakteristische Stoffeigenschaft der Farbstoffmoleküle wiedergibt.

Für das Verständnis der Absorptionsspektren werden die wichtigsten Grundlagen vorangestellt.

Wird eine chemische Verbindung von einer elektromagnetischen Schwingung durchstrahlt, so kann sie mit der Strahlung in Wechselwirkung treten. Hierbei werden Bereiche bestimmter Wellenlänge mehr oder weniger stark von der Substanz absorbiert. Trägt man die durchgelassene Strahlungsenergie über der Frequenz (ν), der Wellenlänge (λ) oder der Wellenzahl ($\bar{\nu}$) auf, so erhält man ein Absorptionsspektrum.

Die Aufnahme von Absorptionsspektren erfolgt in Apparaturen, die als wesentliche Bestandteile eine Strahlungsquelle (a), eine

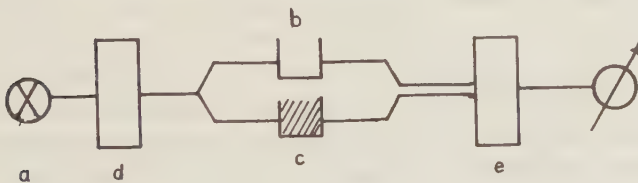


Abb. 7 Schematische Darstellung eines Spektrographen

Meßzelle (c) zur Aufnahme der zu messenden Substanzen, eine Vergleichszelle (b), einen Monochromator (Gitter oder Prisma) (d) und einen Empfänger (e) mit dem Anzeigergerät enthalten.

Die monochromatische Strahlung gelangt sowohl durch eine leere bzw. nur mit dem reinen Lösungsmittel beschickte Küvette (b) als

auch durch die Küvette (c) mit der absorbierenden Substanz zum Strahlungsempfänger (Intensitäten I_0 bzw. I), wo beide Intensitäten verglichen werden. Dies wiederholt sich für eine neue Wellenlänge, bis für den gesamten zu messenden Bereich Meßpunkte gewonnen worden sind.

Die Absorption der Strahlung folgt dem LAMBERT-BEERSCHEN Gesetz.

$$E = \frac{\log \cdot I_0}{\log \cdot I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die Extinktion (optische Dichte) E ist der Konzentration (c), der Schichtdicke der durchstrahlten Substanz (d) und einer Konstanten (ϵ) proportional. Die Messung der Extinktion gibt uns also einen direkten Einblick in das Farbverhalten der Farbstoffmoleküle bei einem definierten chemischen und physikalischen Zustand. Wie wir schon gesehen haben, hat eine Veränderung dieser Molekülzustände direkten Einfluß auf die Lage und Höhe der Absorptionskurven. Stellgrößen sind der pH-Wert, Konzentration der Farbstoffe und des Lösungsmittels sowie die Temperatur.

Wir haben unter diesen Gesichtspunkten die in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Farbstoffe zur Darstellung der Zahnbeläge spektral-photometrisch vermessen. Die aus der Literatur bekannten Ergebnisse wurden bereits abgehandelt.

1.2. Versuchsdurchführung

Die spektralphotometrischen Messungen wurden an einem Spektral-photometer Beckmann DU 2 durchgeführt.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Herstellung der Meßlösung erfolgte an dem der Messung vorhergehenden Tage durch Zusammengeben des Farbstoffs mit dem Lösungsmittel. Wir benutzten als Standard 50%-iges Äthanol. Die Farbstoffkonzentrationen (meistens $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) errechneten sich aus den Einwaagen und den verwendeten Meßkolben von 250 ml Inhalt. Sie wurden dem jeweiligen Spektralbereich

derart angepaßt, daß die gemessenen Extinktionswerte im allgemeinen zwischen 0.1 und 1.5 lagen. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetz war bei diesen Konzentrationen hinreichend genau erfüllt.

Zur pH-Messung diente eine Glaselektrode in Verbindung mit einem pH-Meter 390 von WTW. Nach vorheriger Eichung mit einem Acetat- und Phosphatpuffer wurden die pH-Werte durch tropfenweise Zugabe der jeweiligen Säure mit einer Mikropipette eingestellt. Für den pH-Bereich, den die Stoffwechselsäuren bestreichen, waren in der Regel äußerst geringe Säuremengen erforderlich, so daß die Farbstoffkonzentrationen meßbar nicht verändert wurden. Für ein sorgfältiges Mischen mußte aber Sorge getragen werden, um definierte pH-Werte zu erhalten.

1.3. Meßergebnisse

Die Absorptionsspektren der Farbstoffe werden in der gleichen Reihenfolge, wie unter Kap. 4 beschrieben, abgehandelt und in Beziehung gesetzt.

a.) Fuchsin

Abb. 8 zeigt das Absorptionsspektrum des Fuchsins bei abgestuften pH-Werten, die mit Milchsäure eingestellt wurden. In Übereinstimmung mit der Theorie (Seite 10) verläuft der Existenzbereich der drei prototropen Formen des Fuchsins mit fallendem pH-Wert von 1 über 2 nach 3; wir werden bei variierenden pH-Werten ein Intensitätsmaximum für die tief-rote Form 2 erhalten. Das pH-Optimum von 2 liegt in der Gegend von pH 4. Höhere und niedrigere pH-Werte haben eine Extinktionsschwächung zur Folge.

b.) Fluorescein

Wie auf Seite 11 erläutert, ist das zweiwertige Anion 11 für die Farbe und Fluoreszenz verantwortlich. 11 wird zu kleineren Anteilen im neutralen, überwiegend aber im alkalischen Milieu vorliegen. Bei sinkenden pH-Werten bildet sich die hellgelbe nicht fluoreszierende Lactolform 8. Das Absorptionsspektrum Abb. 9 bestätigt dies.

Abb. 8

FUCHSIN
 $2 \cdot 10^{-5}$ MOL/L in 50% ÄTHANOL
ph-EINSTELLUNG: MILCHSÄURE

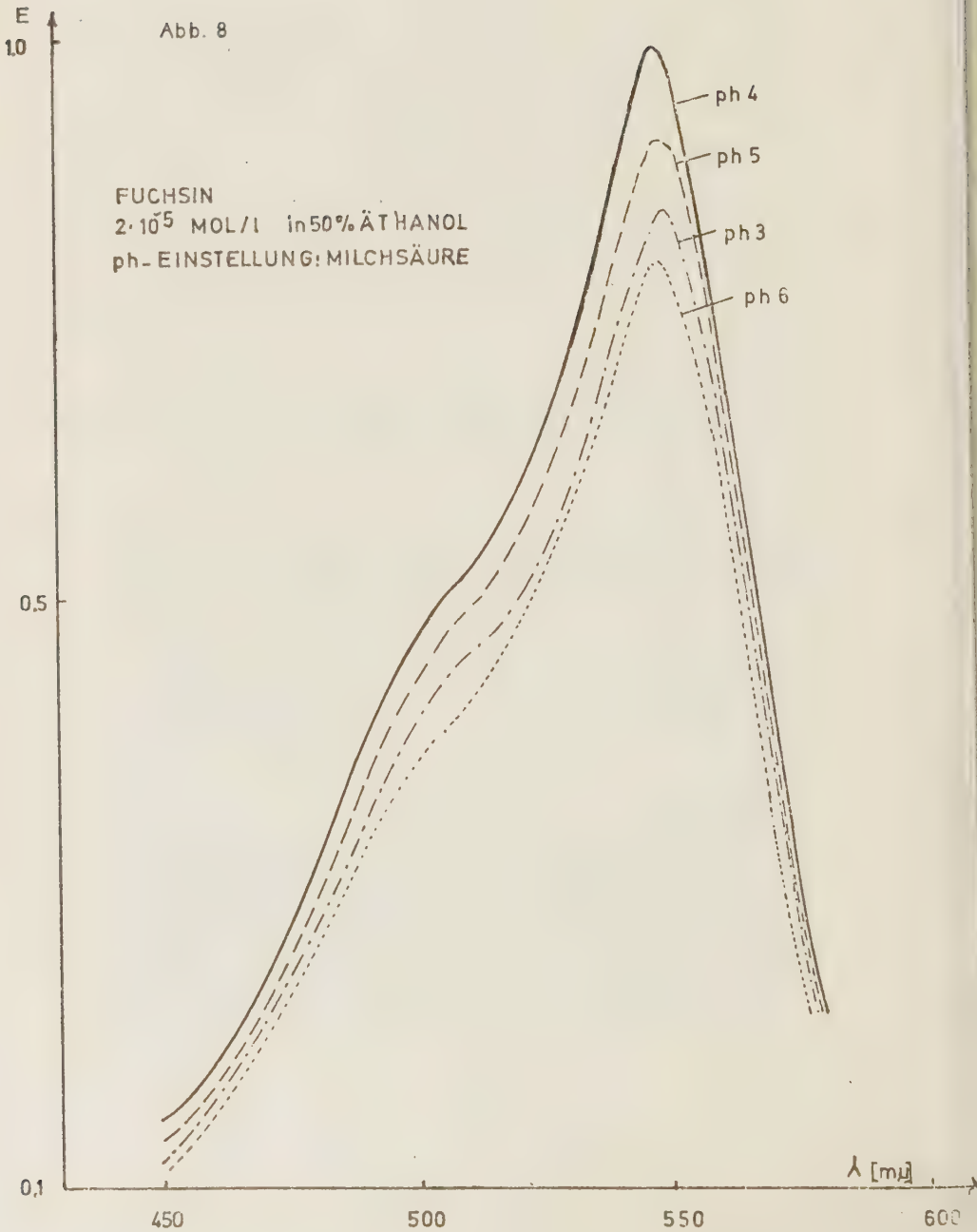


Abb. 9

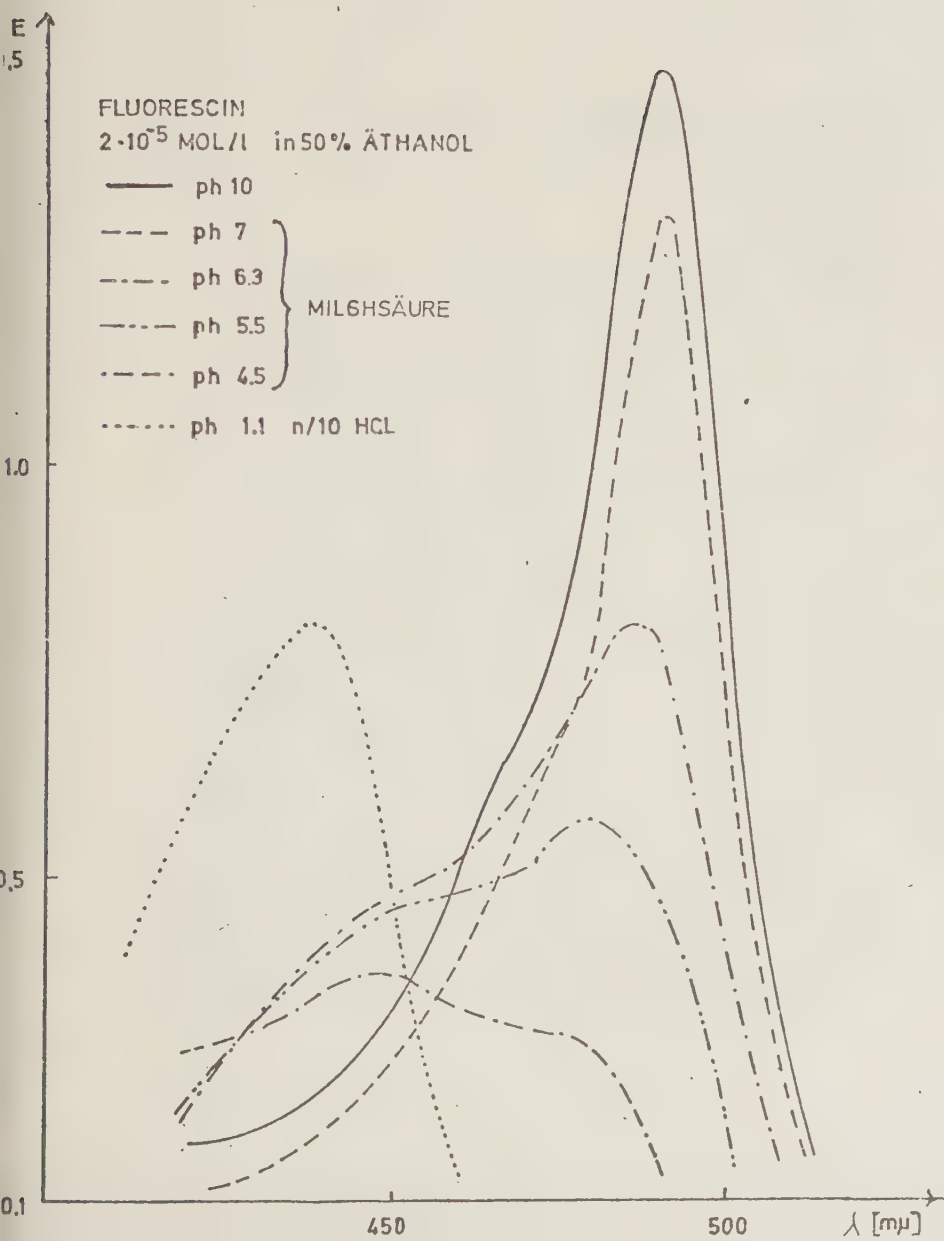
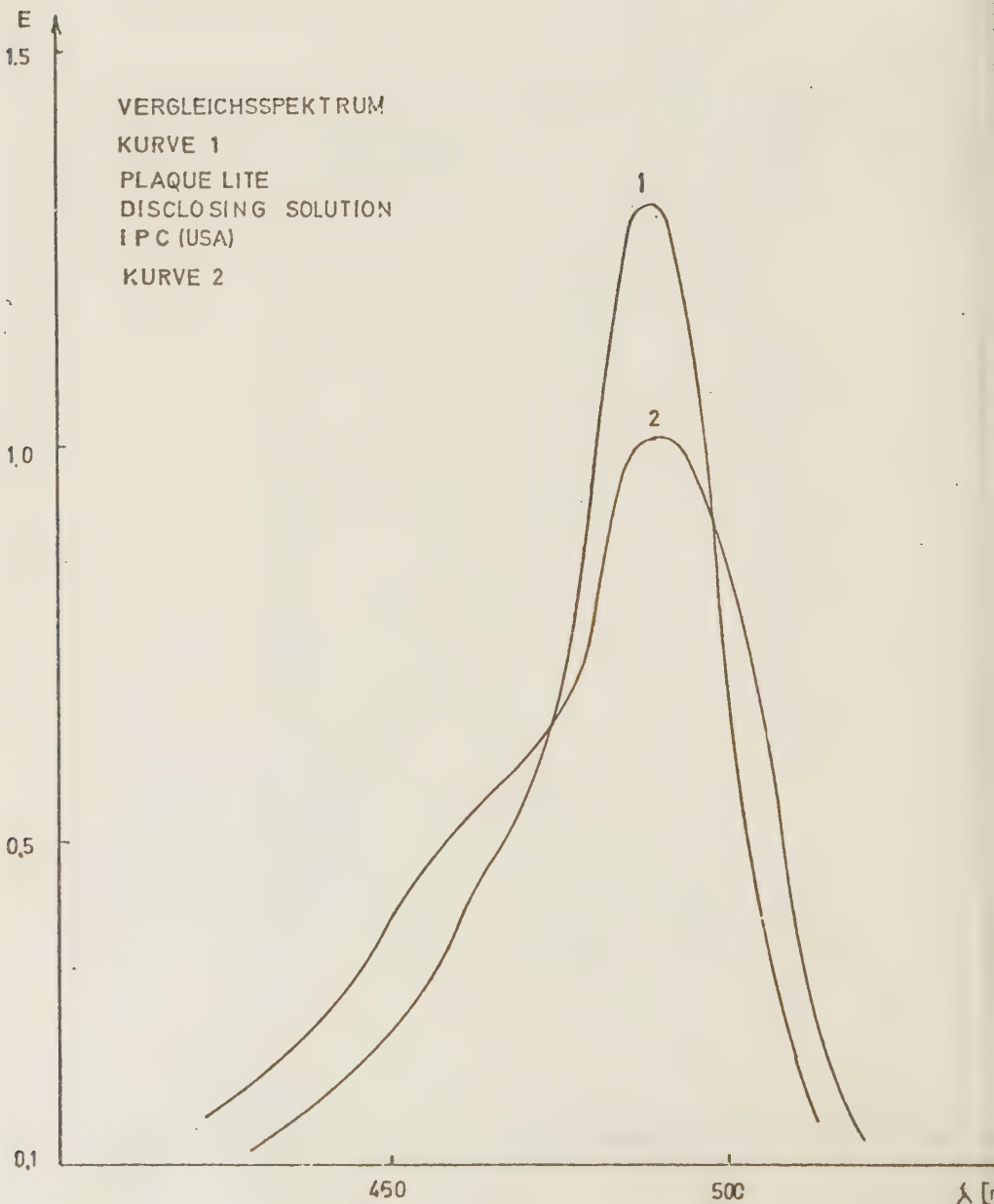


Abb.10



Bereits bei pH 4.5 ist die fluoreszierende Form fast verschwunden, die bei pH 10 maximale Absorption aufweist. Bei sehr niedrigem pH liegt ausschließlich die Lactolform 8 vor, die das Auftreten der neuen kürzerwelligen Absorptionsbande erklärt.

Die für uns wichtige Schlußfolgerung ist das Erlöschen jeglicher Fluoreszenz unter pH 4.

Ein Vergleichsspektrum (Abb. 10) einer konfektionierten Disclosing Solution "Plaque Lite" von der Firma International Pharmaceutical Corporation mit der von uns vermessenen Fluoresceinlösung zeigt die Identität beider Lösungen.

c.) Erythrosin

Die nahe chemische Verwandtschaft des Erythrosins mit dem Fluorescein spiegelt sich auch im Absorptionsspektrum wieder. Aus Abb. 11 wird deutlich, daß mit fallendem pH die Extinktion stark abnimmt. Abb. 12 zeigt ähnliche Verhältnisse. Die die Extinktion drückende Wirkung der Milchsäure ist etwas größer als die der Valeriansäure. Milchsäure ist stärker in Wasserstoff- und Lactationen dissoziiert als Valeriansäure in ihre Ionen; d.h. die Milchsäure ist die stärkere Säure und wird das Gleichgewicht weiter zu Gunsten der Lactolform des Erythrosins verschieben.

In diesem Zusammenhang haben wir den Einfluß von Milchsäure, Propion- und Valeriansäure jeweils bei pH 3.4 und 5 auf die Lichtabsorption untersucht. Bei pH 5 besitzen alle drei Erythrosinlösungen dieselbe Farbintensität (Abb. 13). Nur wenig unterschiedliches Absorptionsverhalten ist bei pH 4 festzustellen (Abb. 14), wohingegen bei pH 3 Milchsäure einen deutlichen Intensitätsverlust bewirkt (Abb. 15). Lösungsmittelleffekte auf das Absorptionsspektrum des Erythrosins waren bisher noch nicht Gegenstand von Literaturveröffentlichungen. Außer in 50%-igem Äthanol als Stammlösung haben wir daher Erythrosin in verschiedenen Äthanol-Wasser Mischungen lichtspektroskopisch untersucht. Das erstaunliche Ergebnis zeigt Abb. 16: Mit zunehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels fällt die Extinktion auf ca. 1/3 ihres Maximalwertes

Abb. 11

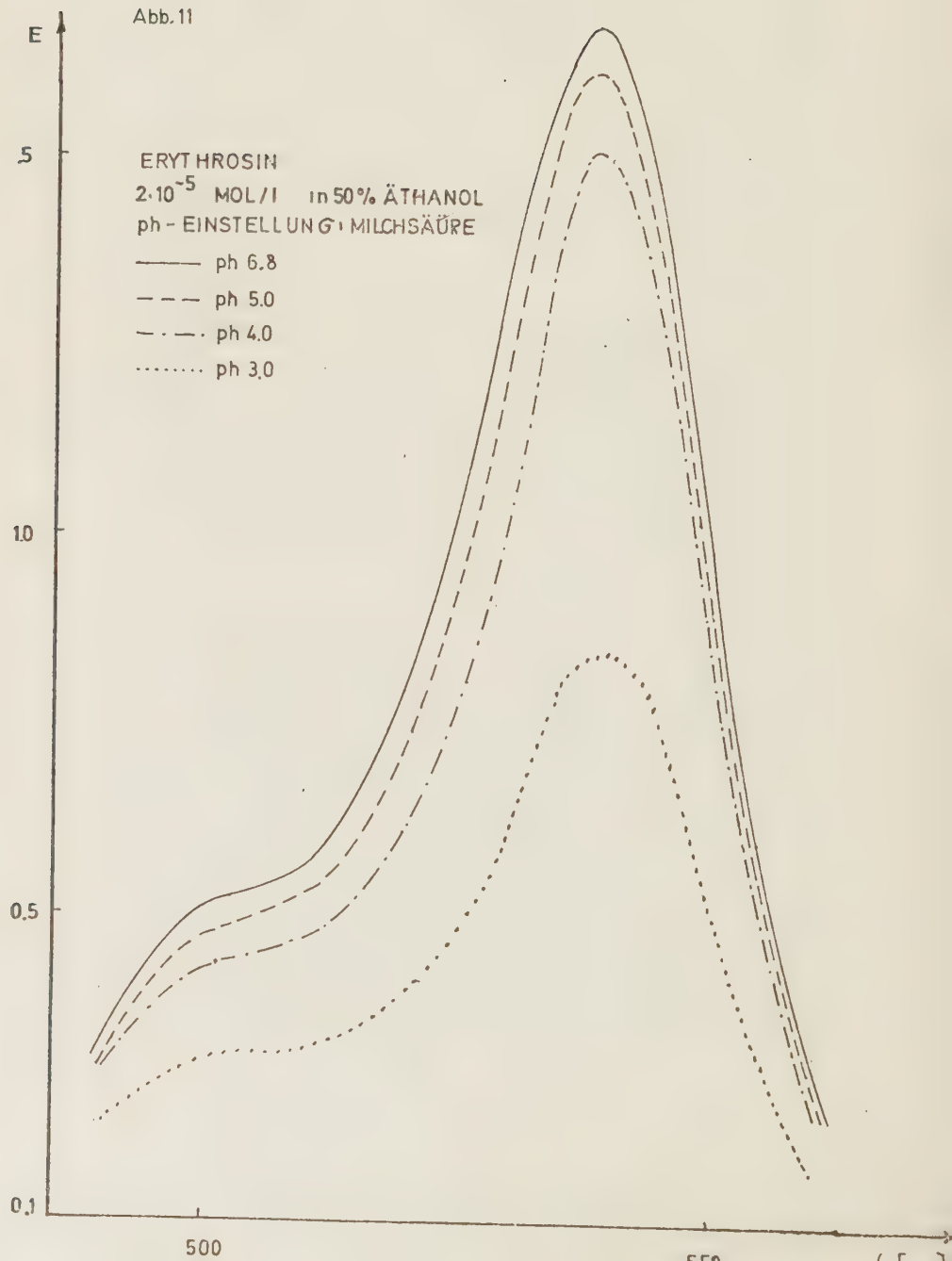


Abb. 12

ERYTHROSIN
 $2 \cdot 10^{-5}$ MOL/l
in 50% ÄTHANOL
VALERIANS.

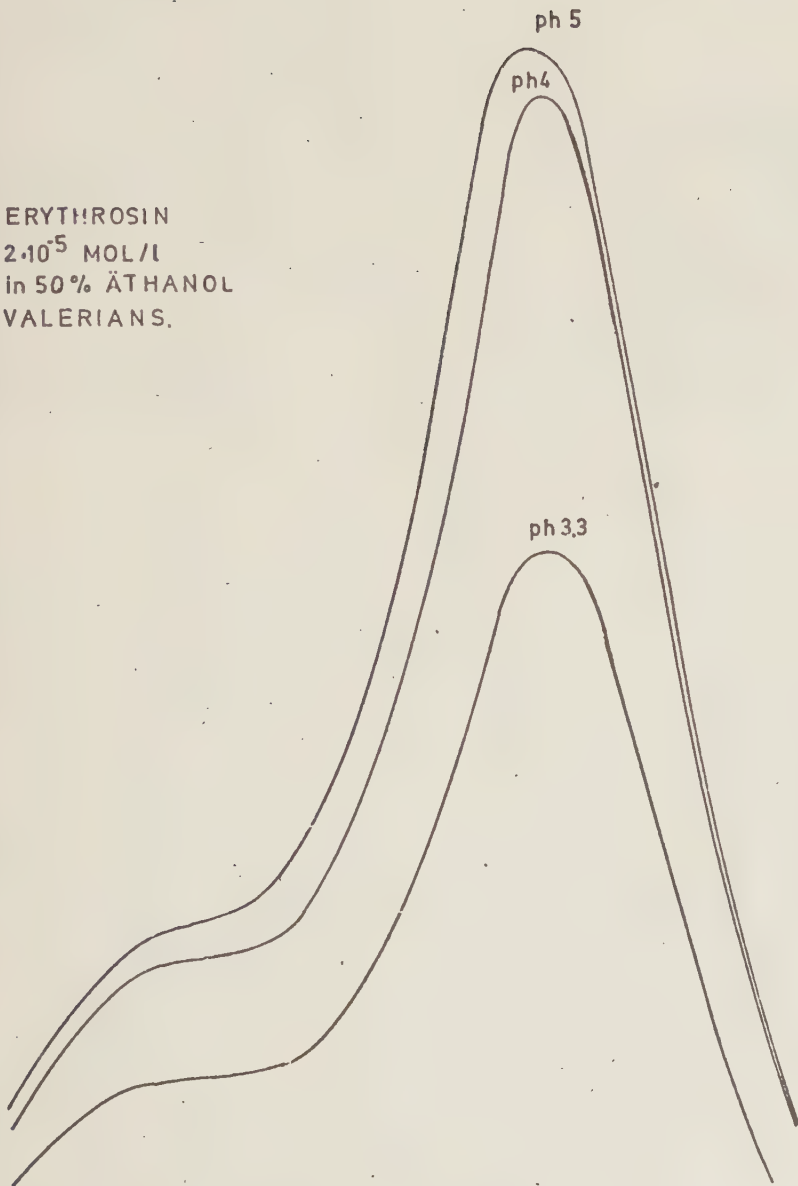


Abb.13

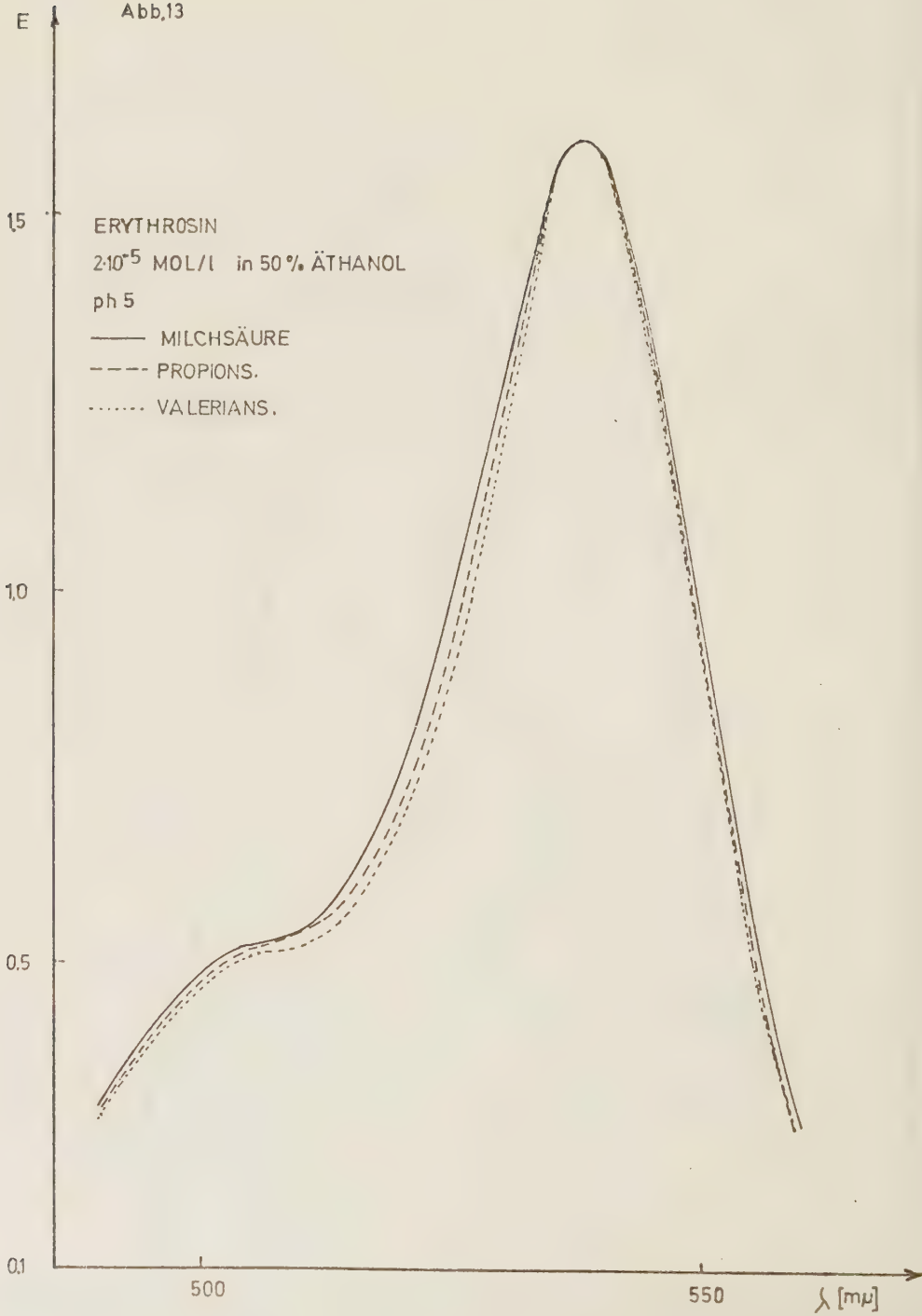


Abb. 14

ERYTHROSIN

$2 \cdot 10^{-5}$ MOL/L

LÖSUNGSMITTEL 50% ÄTHANOL

ph 4

- MILCHS.
- PROPIONS.
- VALERIANS.

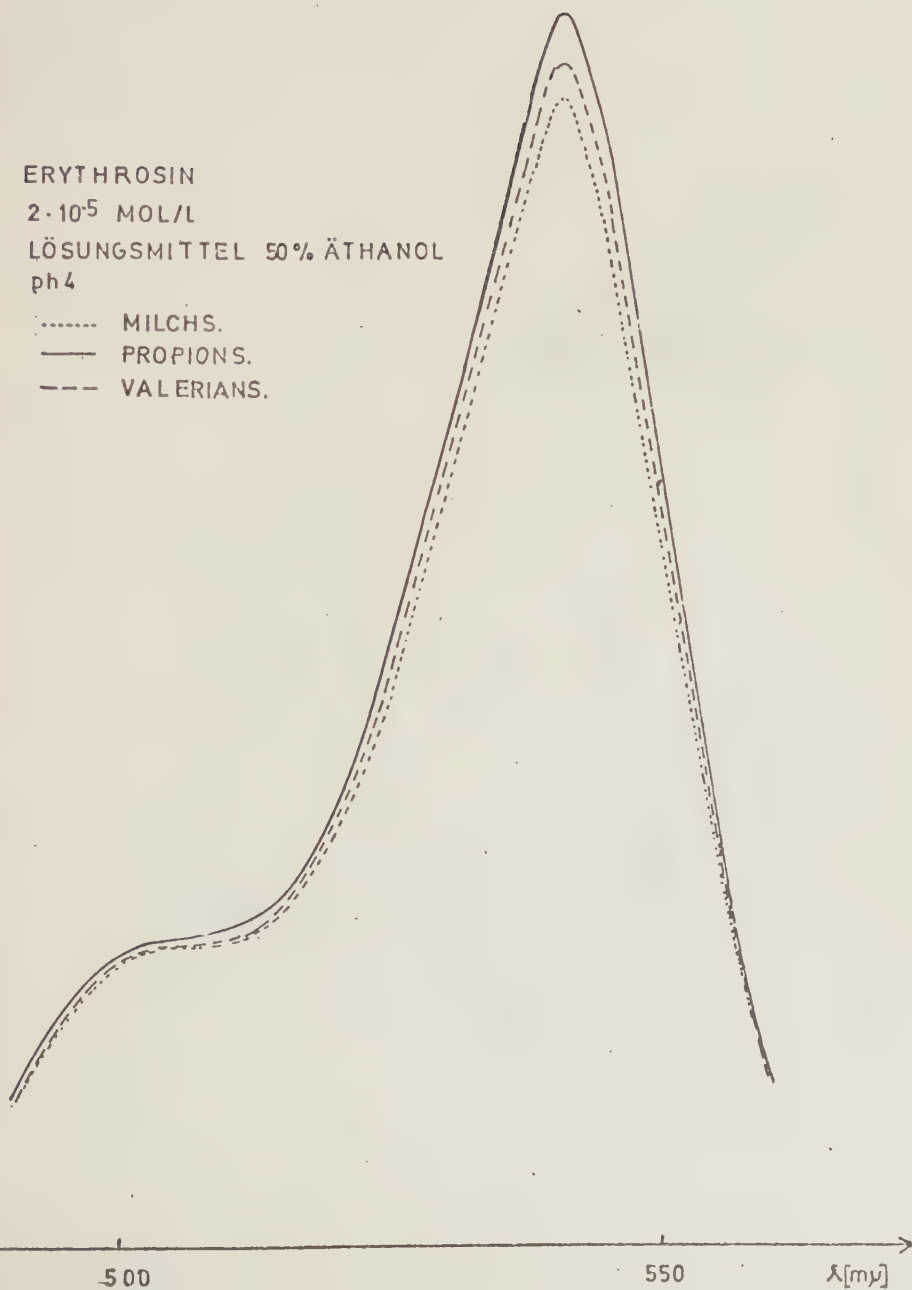
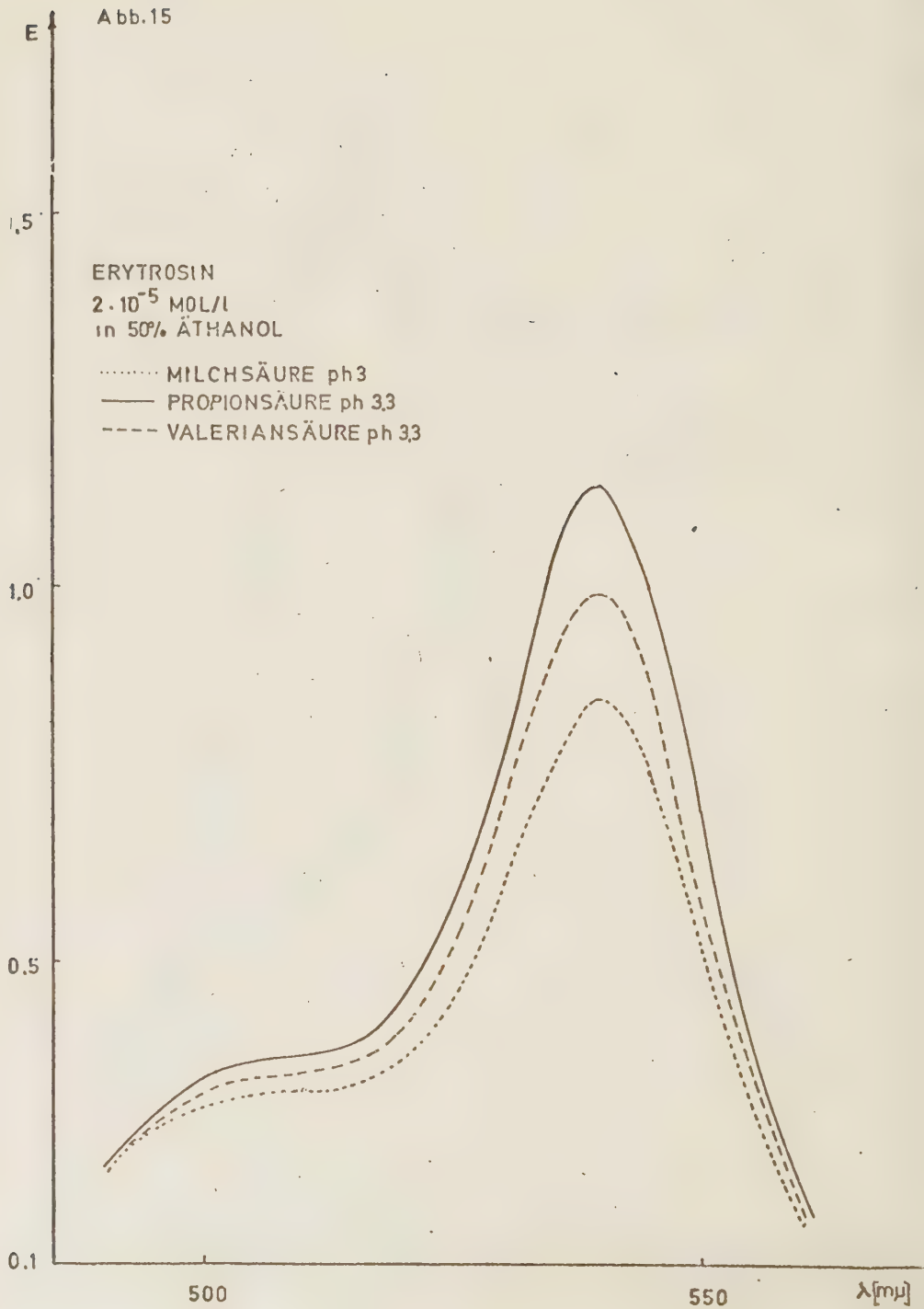
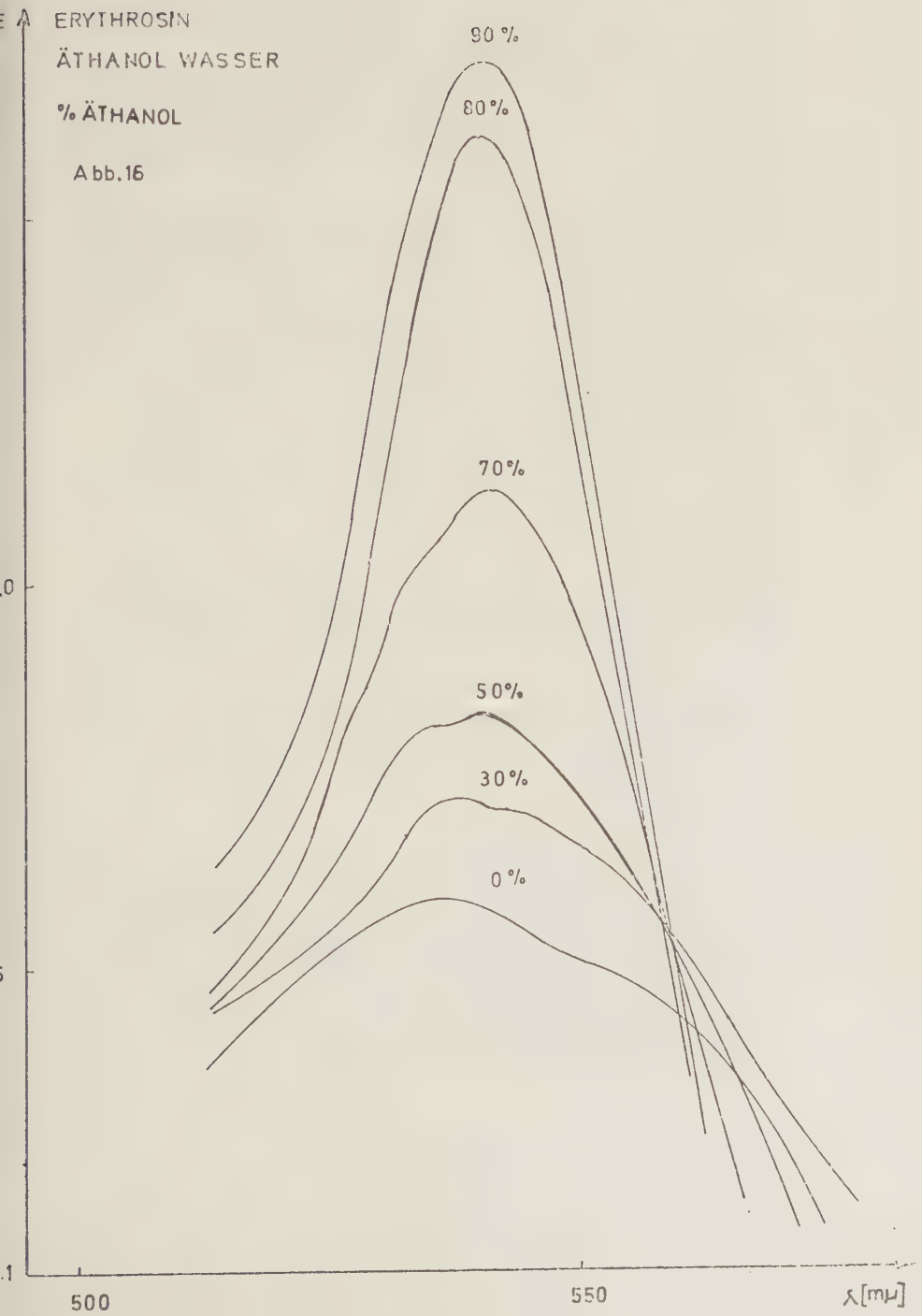


Abb.15





(bezogen auf 90%-iges Äthanol). In wäßriger Lösung ist die Farbintensität des Erythrosins äußerst gering.

Neben dieser Erscheinung ist aus Abb. 16 weiter zu erkennen, daß mit fallendem Äthanolgehalt des Lösungsmittels eine neue Absorptionsbande auftritt; d.h. der Farbstoff ändert neben der besprochenen Farbintensität auch seine Farbe.

Eine Verdünnung des Lösungsmittels (z.B. durch Speichel) verändert also das Farbverhalten des Erythrosins in beträchtlichem Maße.

Wir müssen also festhalten: Erythrosin unterliegt zwei Einflüssen. Fallender pH-Wert bewirkt Erniedrigung der Farbintensität; mit zunehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels erfolgt ebenfalls eine Intensitätsabnahme, zusätzlich jedoch noch eine Farbänderung.

Zum Schluß sei erwähnt, daß es sich bei einem Muster Disclosing Solution der Firma De Trey (London) nach Vergleich der Absorptionsspektren um eine Erythrosinlösung handelt (Abb. 17).

d.) Methylenblau

Die bekannte Säure- und Basenstabilität des Methylenblaus konnte auch von uns bestätigt werden. Farblösungen mit den pH-Werten 6.8, 5.0, 4.0 und 3.0, eingestellt mit Milch-, Propion- und Valeriansäure, lieferten identische Absorptionsspektren (Abb. 18).

Die Lösungsmittel-, Konzentrations- und Temperatureffekte, die das Absorptionsspektrum des Methylenblaus verändern, wurden auf Seite 13 beschrieben.

e.) Bismarck-Braun

Die Säureempfindlichkeit der Azofarbstoffe ist schon lange bekannt. Quantitative Ergebnisse liegen nicht vor. Auf Grund theoretischer Überlegungen (Seite 14) kann man mit fallendem pH maximale Farbtiefe erwarten. Abb. 19 zeigt dies in übereinstimmender Weise: Die größte Extinktion wird bei pH 3 erhalten. Die Lage des Absorptionsmaximums bleibt dabei unverändert. Lösungsmittel- und Konzentrationseffekte konnten nicht beobachtet werden.

Abb. 17

KURVE 1
DISCLOSING SOLUTION
DE TREY (LONDON)
KURVE 2
ERYTHROSIN
 $2 \cdot 10^{-5}$ MOL/L
in 50% ÄTHANOL

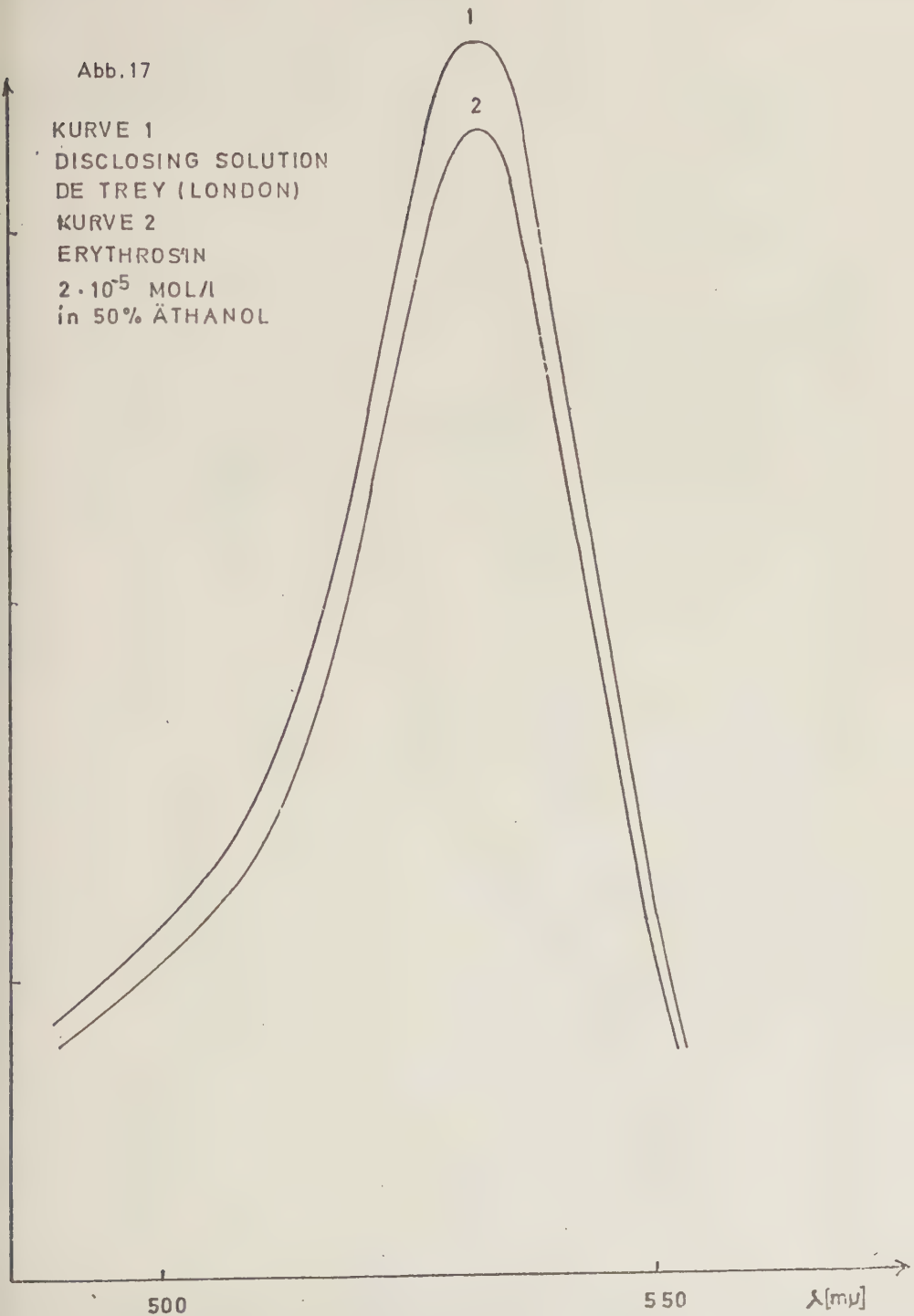


Abb. 18

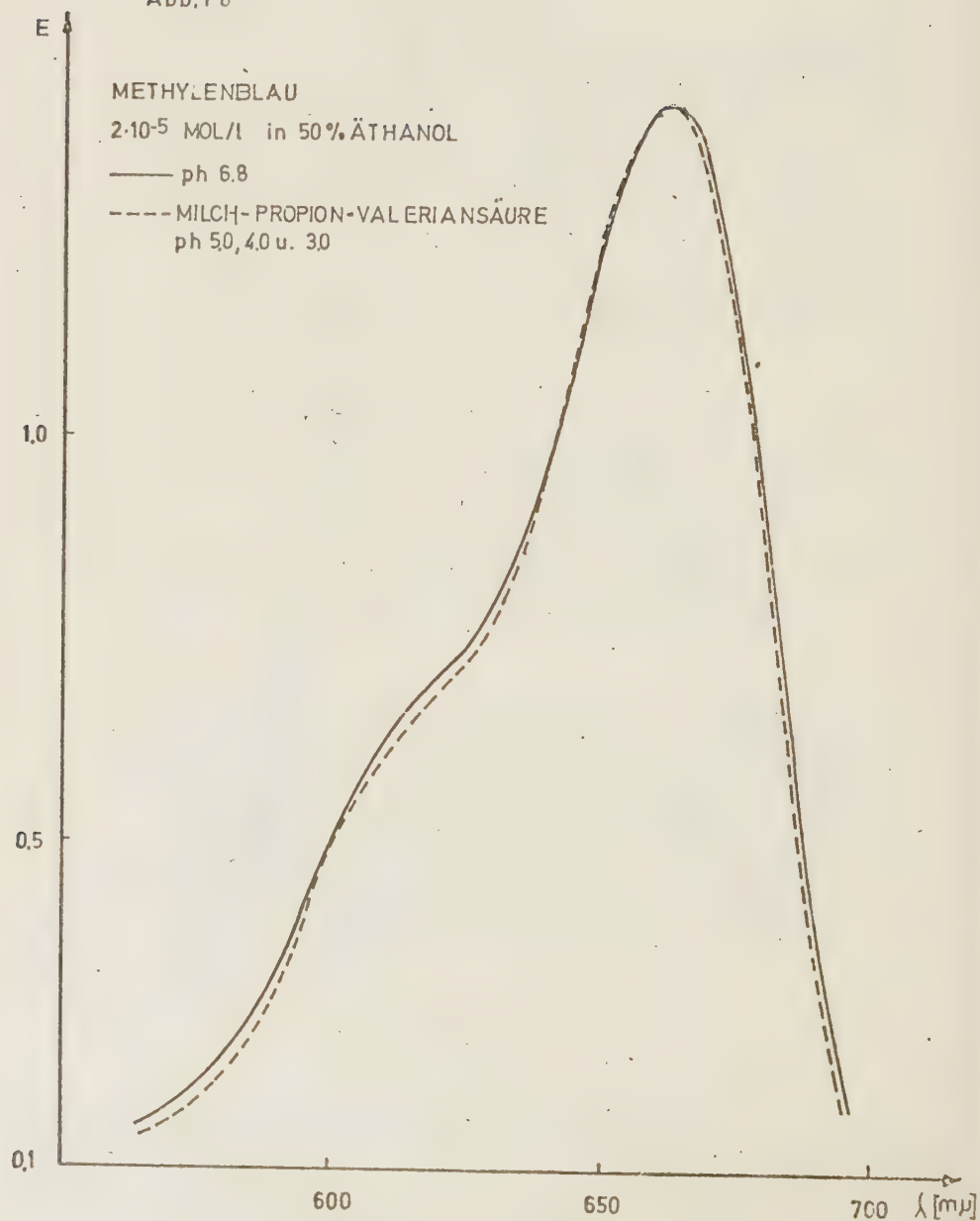
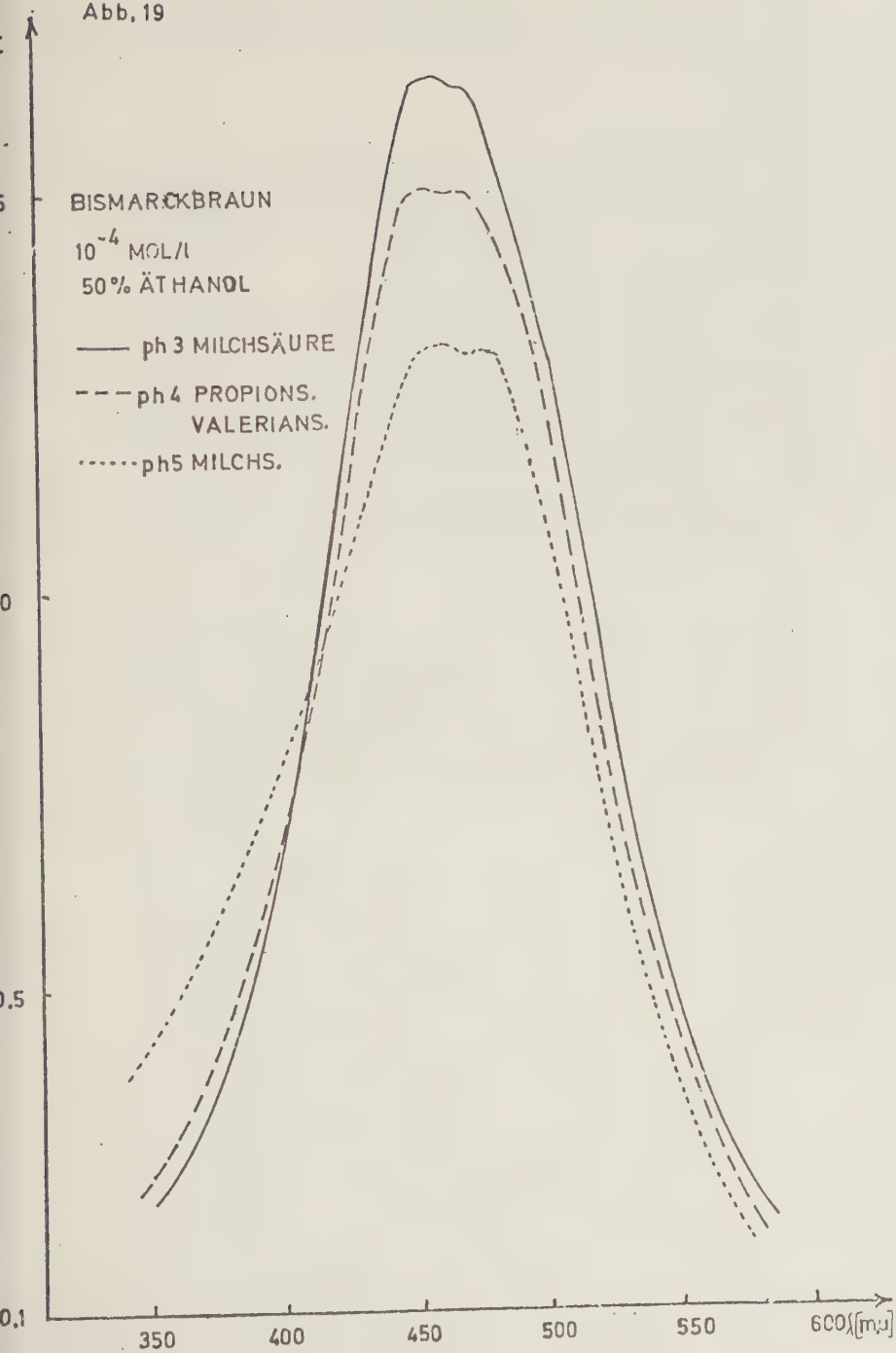


Abb. 19



Beim Bismarck-Braun liegen dieselben Verhältnisse wie beim Fuchsin vor. Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration (Säurezusatz) bewirkt eine stärkere Farbintensität.

f.) Jod-Lösung

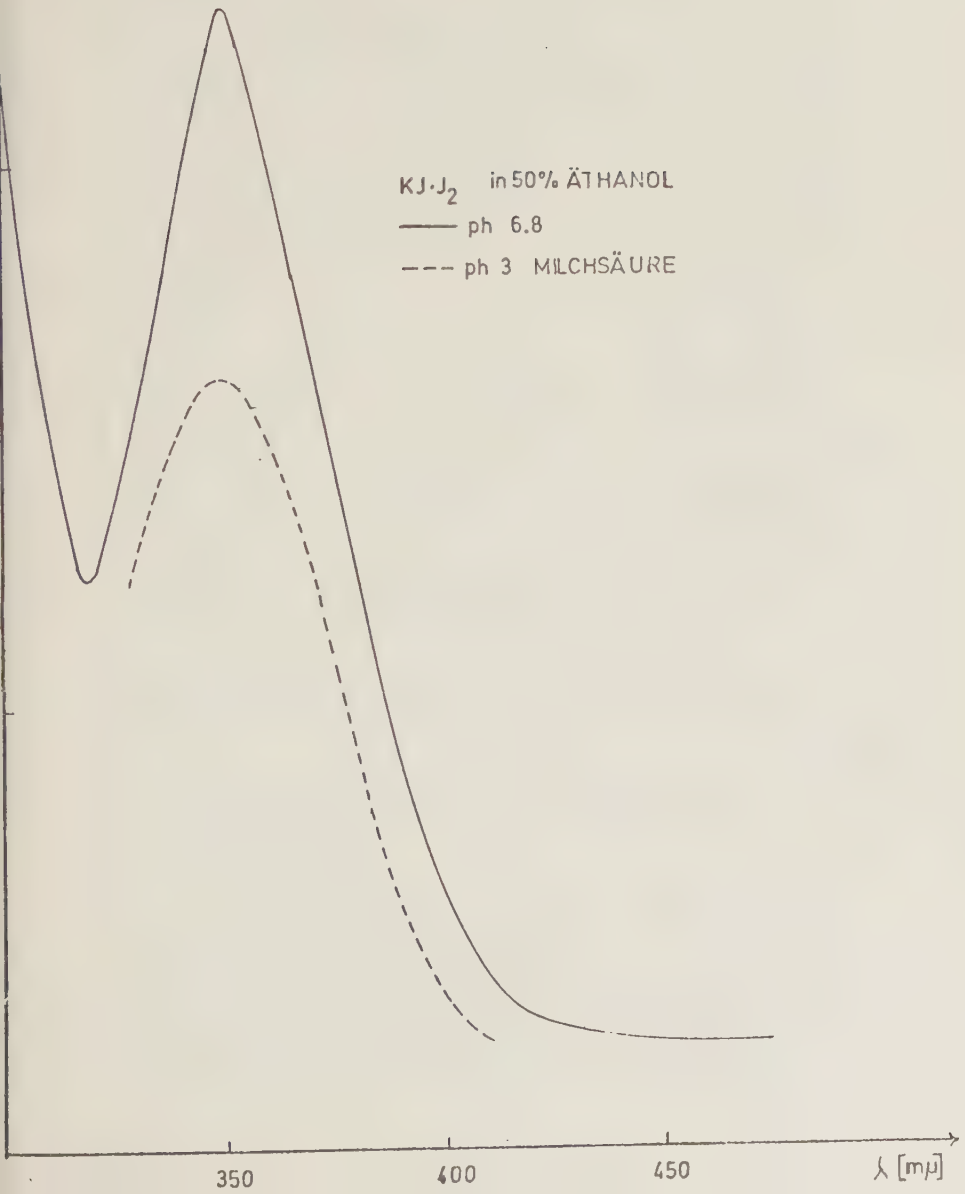
Die violetten Jodlösungen (in Chloroform) sind von den braunen alkoholischen und wäßrigen Jod-Jodkalium-Lösungen streng zu unterscheiden. Die äußerst komplexe Natur der Absorptionsverhältnisse von Jodlösungen hat GETMAN (15) beschrieben.

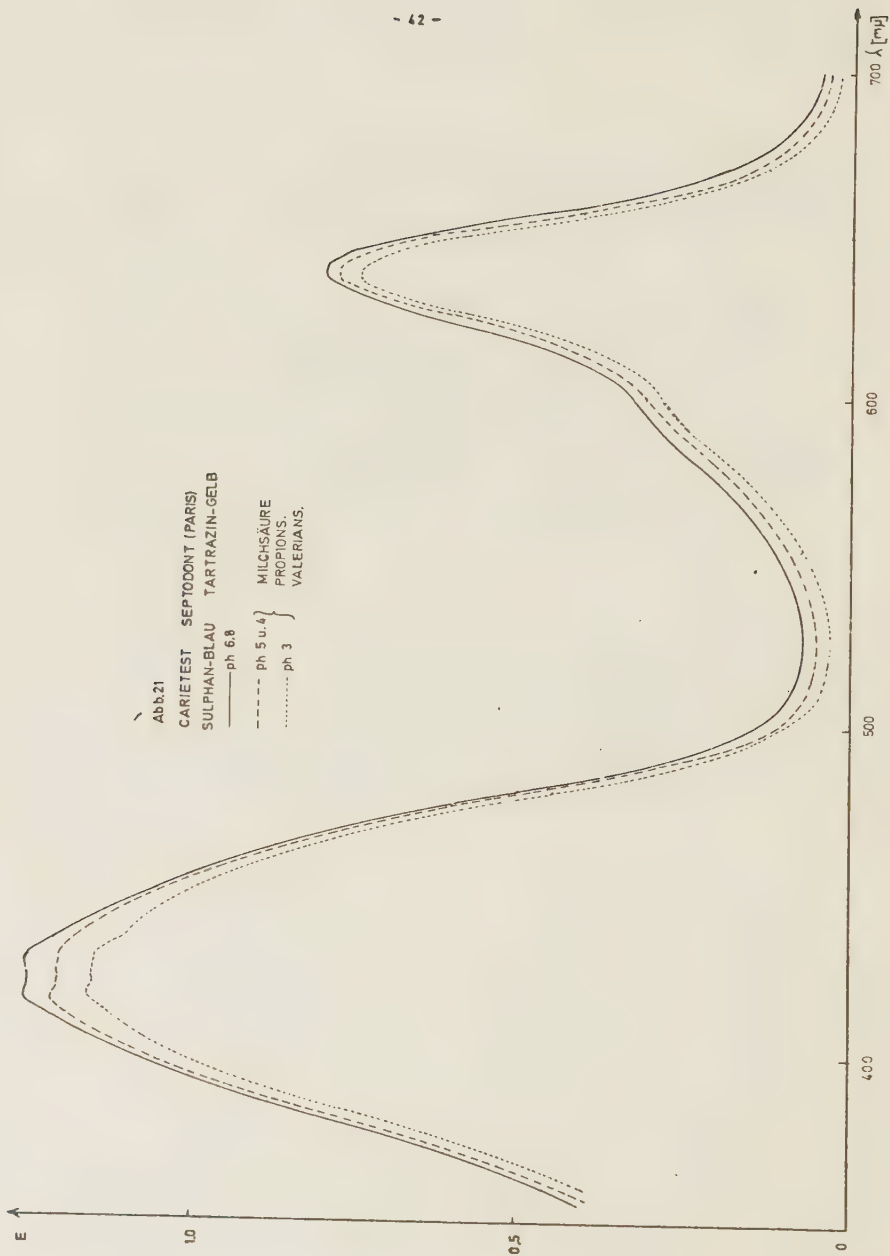
Da sich Jod-Lösungen zur Anfärbung in der Praxis nicht haben durchsetzen können, haben wir nur den Einfluß von Milchsäure auf das Jod-Absorptionsspektrum untersucht. Gemäß Abb. 20 resultiert daraus eine Intensitätsverminderung, die nicht ohne weiteres erklärt werden kann. Hierbei kann es sich um Disproportionierungs-, Dissoziations- oder Redox-Prozesse handeln, die die Konzentration des Jods herabsetzen. Auch an eine Chelation des Jods durch Milchsäure kann gedacht werden, zumal Jod solche Verbindungen sehr leicht eingeht.

g.) Carietest

Ein interessantes Ergebnis zeigt das Absorptionsspektrum des Handelsproduktes Carietest von Septodont (Abb. 21). Dieses Plaque-anfärbungsmittel ist aus zwei Farbstoffen zusammengesetzt (Tartrazin-Gelb und Sulphan-Blau). Die Zahnbeläge werden in der Additionsfarbe, also grün angefärbt.

Abb. 20





IV Zusammenfassung und Folgerungen für die Praxis

Die in der Zahnheilkunde zur Darstellung der Plaque gebräuchlichen Farbstoffe wurden spektralphotometrisch hinsichtlich ihres Verhaltens auf Farbe und Farbtintensität in Abhängigkeit von pH-Änderungen, Lösungsmittel- und Konzentrationseffekten untersucht.

Zur pH-Einstellung wurden Milchsäure, Propion- und Valeriansäure eingesetzt, die Stoffwechselendprodukte der Plaquebakterien sind. Es ist bekannt, daß das Säuremilieu in der Mundhöhle auch durch posteruptive Ablagerungen verändert werden kann. Bei den Fluochromen kam es zwischen pH 3 und 4 zur Fluoreszenzlöschung; Fuchsin zeigte ein pH-Optimum der Farbtintensität (pH 4), während Erythrosin mit steigendem pH und Bismarck-Braun mit fallendem pH maximale Farbtiefe besaßen. Methylenblau erwies sich als äußerst Säure- und Base-stabil.

Soweit nicht bekannt, waren Konzentrations- und Lösungsmittelleinflüsse Gegenstand der Untersuchungen, denn beim Auftragen der Farbstammlösung auf die Zahnoberfläche werden durch Speichelfluß oder Austrocknung Farbstoffkonzentration und Lösungsmittelzusammensetzung verändert. Die Auswirkungen auf die Absorptionsspektren waren beträchtlich. Methylenblau und Fluorescein unterlagen bei Konzentrationserhöhung einer Hypsochromie, d.h. das Absorptionsmaximum lag bei kürzeren Wellenlängen. Wurde die Lösungsmittelzusammensetzung verändert (Alkohol-Wasser-Gemische), kam es bei Fuchsin-, Methylenblau- und Erythrosinlösungen mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels zu bedeutenden Intensitätsverlusten.

Auch Temperatureinflüsse konnten aufgezeigt werden. Sie sind jedoch untergeordneter Natur, da in der Mundhöhle Temperaturkonstanz angenommen werden kann.

Folgerungen für die Praxis:

Auf Grund der komplexen Natur der Einflüsse auf Farbe und Farbtintensität der Farbstoffe zur Darstellung der Plaque können quantitative Aussagen über die Plaquestärke nicht gegeben werden. Dies wäre nur bei Einhaltung strenger Bedingungen denkbar, deren Durchführung in situ große Schwierigkeiten bereiten dürfte.

V Literaturverzeichnis

1. AHRENS, G.:
Eine Methode zum quantitativen Vergleich von Zahnbelägen -
Möglichkeiten und Fehlerbreite.
Dtsch. zahnärztl. Z. 28, 281 (1973)
2. ALEXANDER, A.G., S.I. MORGANSTEIN und J.W. RIBBONS:
Untersuchungen zum Plaquewachstum und zur Wirksamkeit einer
Selbstreinigung der Zähne.
Quintessenz 20, 45 (1959)
3. BIBBY, B.:
The role of bacteria in periodotal disease.
Oral Surg. 6, 318 (1953)
4. BOEDECKER, K.F.:
Enamel Proteolysis: An Important Factor in Dental Caries.
N.Y.J. Dent. 18, 254 (1948)
5. BRAMSTEDT, F.:
Biochemie der Zahnkaries.
Medizin und Ernährung 4, 181 (1963)
6. BRAMSTEDT, F., K. TRAUTNER:
Zuckeraustauschstoffe und Biochemie der Zahnplaque.
Dtsch. zahnärztl. Z. 26, 1135 (1971)
7. BRILLANT, H.:
Use of fluorescent dyes in dental diagnostic methods.
US Patent Office, US Patent Nr. 3-309-274
8. BROSER, W. und R. HAVEMANN:
Zur Prototropie des Fuchsins.
Z. Naturforschung 5a, 385 (1950)
9. CHAWLA, T.N., R.S. NANDA and M.N. MATHUR:
Bacterial plaque and its relation to periodontal desease.
J. All. India. Dent. Ass. 31, 121 (1959)
10. CRITCHLEY, P.:
The microbiology of dental plaque with special reference to
polysaccharideformation.
Dtsch. zahnärztl. Z. 26, 1155 (1971)

11. DALLMEIER, E.:
Vergleichende Untersuchungen über den Glukose- und Hexit-
stoffwechsel von Plaquestreptokokken.
Math.-Naturwiss. Dissertation
Erlangen-Nürnberg (1970)
12. FESSELER, A.:
Zur Ätiologie der marginalen Parodontopathien.
in: Einführung in die Behandlung der marginalen Parodontopathien.
Werk-Verlag Banaschewski, München (1973)
13. FÜRSTER, Th. und E. KÖNIG:
Absorptionsspektren und Fluoreszenzeigenschaften konzentrierter
Lösungen organischer Farbstoffe.
Z. Elektrochem. 61, 344 (1957)
14. FÜRSTER, Th.:
Energiewanderung und Fluoreszenz.
Naturwissenschaften 33, 166 (1946)
15. GETMAN, F.H.:
The color of iodine solutions.
J. Amer. Chem. Soc. 50, 2883 (1928)
16. GIBBONS, R.J., S.S. SOKTANSKY:
Intracellular Polysaccharide Storage by Organisms in Dental
Plaques.
Arch. oral. Biol. 7, 73 (1962)
17. GLARIND, L. und N.P. LANG:
Zur Diagnostik der Plaque.
Dtsch. zahnärztl. Z. 28, 123 (1973)
18. GRAF, H.:
Telemetrie des pH der Interdentalplaque.
Schweiz. Mschr. Zahnheilkunde 79, 146 (1969)
19. HASSELL, Th.M.:
pH-Telemetrie der interdentalen Plaque nach Genuß von Zucker
und Zuckeraustauschstoffen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 26, (1971)

20. HEFFERSEN, J.J., R.O. COOLEY, J.B. HALL, N.A. OLSEN, H.W. LYON:
Use of ultraviolet illumination in oral diagnosis.
J. Amer. Ass. 82, 1353 (1971)
21. HOLMES, W.C.:
The influence of constrictional Variation upon the absorption
and stability to hydrogen-ions of certain halogenated
derivatives of fluorescein.
J. Amer. Chem. Soc. 46, 2770 (1924)
22. JENKINS, G.N.:
Studies in the pH of Plaque in interproximal areas after
eating sweets and starved foods.
J. dent. Res. 35, 964 (1959)
23. JORDAN, H.V. and P.H. KLYES:
In-vitro-methods for the study of plaque formation and caries
lesions.
Arch. oral. Biol. II, (1973)
24. KEHRMANN, F. und M. SANDOZ:
Über die Absorptionsspektren der einfachen Triphenylmethan-
Farbstoffe.
Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 915 (1918)
25. KETTERL, W. und W.D. WIPFEL:
Die Probleme des Plaque-Nachweises durch Fuchsinanfärbung.
Dtsch. zahnärztl. Z. 14, 538 (1970)
26. KINKEL, H.J.:
Zahnkaries und Mundhygiene.
Zahnärztl. Welt 67, 646 (1966)
27. LANG, N.P., E.R. ØESTERGARD and H. LØE:
A fluorescent plaque disclosing agent.
J. periodont. Res. 7, 59 (1972)
28. LANGE, D.E., W. ALAI-OMID und C. WEGNER:
Über die Anwendung und den klinischen Vergleich verschiedener
Revelatoren zur Diagnostik der Zahn- und Sulcus-gingivae-Plaques.
Dtsch. zahnärztl. Z. 29, 13 (1974)

29. LANGE, D.E., H. LOBERT und W. ALAI-OMID:
Ober Anwendung und Korrelation verschiedener Gingivitis- und
Plaqueindices.
Dtsch. zahnärztl. Z. 28, 1239 (1973)
30. LEHNERT, S.:
Biochemische und mikrobiologische Untersuchungen über
Korrelationen zwischen Speichel, Zahnbelägen und Karies.
Carl Hanser München 1968
31. LONGUET-HIGGINS, H.C. and J.A. POPLÉ:
Electronic spectral shifts of nonpolar molecules in nonpolar
solvents.
J. chem. Physics 27, 192 (1957)
32. MEYER, O.E.:
Wissenschaftliche Erläuterung zum Behandlungssystem mit dem
Paratento-Spray.
Zahnärztl. Welt 69, 312 (1968)
33. MICHAELIS, L. and S. GRAUNICK:
Metachromasy of Basic Dyestuffs.
J. Amer. chem. Soc. 67, 1212 (1945)
34. MILLER, W.D.:
Die Mikroorganismen der Mundhöhle.
Leipzig (1889)
35. MOHLEMANN, H.R.:
Der marginale Parodontalinfekt.
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 80, 36 (1970)
36. MOHLEMANN, H.R.:
Schmelz, Pulpa und Parodont in ihrer Beziehung zum Zahnersatz.
Zahnärztl. Welt 60, 573 (1959)
37. MUTSCHELKNAUSS, R.:
Das marginale Parodontium.
Hanser, München (1968)
38. NAUJOKS, R.:
Ursachen der Zahnkaries.
in: Praxis der Zahnheilkunde, Bd. I, S. 13
Urban & Schwarzenberg München (1969)

39. NEFF, D.:
Acid production from different Carbohydrate sources in human plaque in situ.
Caries. Res. J. 78, (1967)
40. ORBAN, B.J.:
Parodontologie.
Die Quintessenz, Berlin 1965
41. RABINOWITCH, E. and L.F. EPSTEIN:
Polymerisation of Dyestuffs in solution.
J. Amer. chem. Soc. 63, 69 (1941)
42. RANKE, E., B. RANKE, G. AHRENS, W. HEESCHEN:
Plaueflora und Zahnkaries.
Dtsch. zahnärztl. Z. 22, 883 (1967)
43. RANKE, P., F. BRAMSTEDT und R. NAUJOKS:
Untersuchungen mit markierten Verbindungen über den Kohlenhydratabbau.
Arch. oral. Biol. 2, 189 (1964)
44. RIETHE, P.:
Plaue und Zahnstein in ihren Beziehungen zum marginalen Parodontium.
Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 915 (1969)
45. RUMPF, P.:
Recherches Physico Chimiques sur la Réaction Coloréedes Aldehydes.
Ann. Chimie (11) 3, 327 (1935)
46. SCHATZ, A., K.E. KARLSON, J.J. MARTIN and V. SCHATZ:
The Proteolysis-Chelation Theory of Dental Caries.
Proc. IV. ORCA-Congress, p. 154 (1957)
47. SCHÖLE, H.:
Zahnärztliches Rezepttaschenbuch.
München 1966, S. 43
48. STAAB, H.A.:
Einführung in die theoretische organische Chemie.
Verlag Chemie, S. 321 ff., Weinheim 1962

49. STEPHAN, R.M.:
Changes in the hydrogen ion concentration tooth surfaces
and in caries lesions.
J. Amer. dent. 27, 718 (1940)
50. STRALFORS, A.:
Investigations into the bacterial chemistry of dental plaque.
Odontol. Tidskr. 58, 155 (1950)
51. WIPFEL, W.D.:
Dissertation, Mainz (1970)
Die Problematik des Plaque-Nachweises durch Fuchsin-Einfärbung,
dargestellt am Beispiel des Einflusses bestimmter Nahrungsmittel
auf die Plaque-Bildung.
52. ZANKER, V. und W. PETER:
Die prototropen Formen des Fluoresceins.
Ber. dtsh. chem. Ges. 91, 572 (1958)

Dr. Ernst M ü l l e r

Lebenslauf

Am 12. März 1940 wurde ich als Sohn des Oberreichsbahnrates Willy Müller und seiner Ehefrau Anna, geb. Maurer in Kolberg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Wesel trat ich 1950 in das humanistische Gymnasium ein. 1955 zogen meine Eltern nach Lichtenfels, wo ich 1959 an der dortigen Oberrealschule die Reifeprüfung ablegte. Im WS 1959/60 begann ich an der TH München das Studium der Chemie, das ich im WS 1965/66 mit dem Diplom abschloß. Nach der Promotion im Frühjahr 1968 zum Dr. rer. nat. blieb ich noch ein Jahr als wissenschaftlicher Mitarbeiter am org. chem. Institut der TH München. Im Frühjahr 1969 begann ich meine Berufstätigkeit als Chemiker in der Industrie. Im SS 1971 erhielt ich die Zulassung zum Studium der Zahnheilkunde, das ich im WS 1971/72 aufnahm. Seit Dezember 1966 bin ich mit Frau Dr. Hannelore Müller-Weberpals verheiratet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn
Professor Dr. Dr. W. K e t t e r l
für die Überlassung des Themas dieser Arbeit.

